



# Ségrégation interfaciale dans les métaux en cours de déformation à chaud : cas du système nickel - soufre

Marion Allart

## ► To cite this version:

Marion Allart. Ségrégation interfaciale dans les métaux en cours de déformation à chaud : cas du système nickel - soufre. Matériaux. Université de Nantes, 2012. Français. NNT : . tel-00757072

**HAL Id: tel-00757072**

**<https://theses.hal.science/tel-00757072>**

Submitted on 26 Nov 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

ÉCOLE DOCTORALE  
MOLÉCULES, MATIÈRES ET MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE (3MPL)

Année 2012

# Ségrégation interfaciale dans les métaux en cours de déformation à chaud : cas du système nickel - soufre

---

THESE DE DOCTORAT

Discipline : Science des Matériaux

Spécialité : Métallurgie

*Présentée*

*et soutenue publiquement par*

**Marion BOUSTEAU ALLART**

*Le 6 septembre 2012, devant le jury ci-dessous*

Rapporteurs	Alexis DESCHAMPS	<i>Professeur, Université de Grenoble</i>
	Krzysztof WOLSKI	<i>Directeur de recherche, EMSE, Saint Etienne</i>
Examineurs	Guy OUVRARD	<i>Professeur, Université de Nantes</i>
	Sylvain WITZKE	<i>Docteur, Aperam Alloys Imphy</i>
	René LE GALL	<i>Professeur, Université de Nantes</i>
	Frédéric CHRISTIEN	<i>Maître de conférences, Université de Nantes</i>

*Directeur de thèse : René LE GALL*

*Co-encadrant de thèse : Frédéric CHRISTIEN*



*« A chaque instant une nouvelle vie nous est offerte,  
c'est notre seule chance. »*

*Emile-Auguste Chartier dit Alain*





# Remerciements

*Cette thèse a été rendue possible par un financement du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche et s'est déroulée dans les locaux de Polytech Nantes, dans un laboratoire qui s'appelait initialement le LGMPA. Il était dirigé par Thierry Brousse, que je remercie pour m'avoir accueillie. Notre équipe a par la suite été intégrée au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, dirigé par Guy Ouvrard. Qu'il soit ici remercié doublement pour son accueil mais également pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Krzysztof Wolski et Alexis Deschamps pour avoir accepté le rôle de rapporteur de mes travaux de recherche.*

*Je tiens à remercier Sylvain Witzke d'avoir été membre de mon jury de thèse mais également plus largement, tout comme le reste du laboratoire de recherche d'Aperam Alloys Imphy, pour avoir contribué à cette thèse à la fois financièrement et matériellement, en fournissant notamment le matériau si particulier dont nous avons besoin.*

*Je remercie tout particulièrement mes encadrants de thèse pour m'avoir fait confiance. Cette thèse n'a pas toujours bénéficié de conditions idéales en raison d'indisponibilités, parfois de longue durée, de ma part, de la leur, mais également parfois des équipements. Cependant, j'ai toujours pu compter sur l'aide et le soutien de mes encadrants, quelques soient les conditions. Pour cela, je tiens à remercier René Le Gall et Frédéric Christien pour leur implication.*

*J'ai compté énormément sur le personnel technique pendant ces années de thèse, merci donc à Dominique pour ses astuces et bidouilles, Fanch pour ses outillages sur mesure et ses (très nombreux) usinages, toujours effectué avec rapidité, précision, mais également le sourire. Merci à Yann BP, car si à l'armée ils apprennent à monter et démonter leur arme les yeux fermés, grâce à Yann (et à quelques pannes), je peux faire de même avec le four de compression, le spectromètre Auger et le spectromètre WDX.*

*J'ai eu la chance de travailler au quotidien dans une ambiance familiale et chaleureuse. Elle est attribuable entre autres aux anciens, aux permanents, tels que Francky-les-bons-tuyaux, Pascal à*

*l'humour bien « soudeur », Olivier, notre œnologue officiel, Hervé, spécialiste Carambar, Laurence, notre part de légèreté féminine, Don, plus américain que tout le Texas réuni, Philippe, pince-sans-rire, Yves en coup de vent, et notre chère et précieuse Magali, sans qui toute cette structure et toute cette belle équipe s'écroulerait comme un château de carte.*

*Mais la dynamique serait nulle sans l'énergie et la bonne volonté de la jeunesse, ma copine Camille, Emmanuel, Alexandre et Renaud, les trois mousquetaires de la métallurgie, Cédric, greffeur de l'extrême, Yann D, thermico-chimisto-informaticien, mais aussi Jingtao, Weizen, Martin, Raul, Stéphane et ceux que j'oublie, pardon.*

*Je tiens à mentionner ceux qui sont partis mais que j'ai eu la chance de côtoyer, comme Magali B, qui nous a préféré la Normandie, François dit Moozy the Mouze, Doudou, Vendéen pur souche, Anne, douce métallurgiste, Julien, ancien compagnon de bureau et d'escalier.*

*Je n'oublie pas ma belle mexicaine, colloc', témoin et partenaire des heures difficiles et des moments joyeux et irréalistes où la raison nous quittait sous l'effet de la fatigue, merci pour ton soutien.*

*Je garde ma Caro pour la fin, car il y a longtemps que tu n'es plus une collègue pour moi mais bien plus que ça. Merci pour tout ce que nous avons partagé, lié à ta thèse, la mienne, mais surtout à tout le reste, pour nos confidences, nos ressemblances, nos échanges philosophiques, nos débats.*

*Je tiens à mentionner ici Mme Catherine Coudret, qui, en plus d'avoir plus soin de ce que j'ai de plus précieux, a sans doute été la personne qui m'a le plus écoutée parler de ma thèse, qu'elle en soit ici officiellement remerciée.*

*Merci à ma famille et mes amis pour leur implication dans ces travaux : ma mère, qui jusqu'à peu pensait qu'il s'agissait de soudage, mes sœurs, qui ayant lu « ségrégation » sont persuadées qu'il s'agit de sociologie, mes beaux-parents, pour avoir fait toute cette route pour partager ce moment si particulier avec moi, PiM pour le soutien par correspondance.*

*Enfin, merci à François et à ma petite Elise, pour m'avoir donné la force et l'équilibre vitaux qui m'ont permis de mener à bien cette thèse.*





# Plan

<b>PLAN.....</b>	<b>I</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1. STRUCTURE DES METAUX REELS .....</b>	<b>4</b>
1.1.1. LES DISLOCATIONS .....	5
1.1.2. LES LACUNES.....	7
1.1.2.1. <i>Lacunes thermiques</i> .....	8
1.1.2.2. <i>Sources et puits</i> .....	8
1.1.2.3. <i>Lacunes de déformation</i> .....	9
1.1.2.4. <i>Lien entre lacunes et diffusion</i> .....	11
1.1.3. RESTAURATION ET RECRISTALLISATION .....	12
1.1.3.1. <i>Restauration</i> .....	13
1.1.3.2. <i>Recristallisation</i> .....	13
<b>1.2. LA SEGREGATION INTERGRANULAIRE D'EQUILIBRE.....</b>	<b>14</b>
1.2.1. DEFINITION .....	14
1.2.2. LES UNITES DE MESURE DE LA SEGREGATION .....	15
1.2.3. FORCES MOTRICES DE LA SEGREGATION INTERFACIALE .....	17
1.2.3.1. <i>La relaxation de l'énergie élastique</i> .....	17
1.2.3.2. <i>Modification d'énergie interfaciale</i> .....	18
1.2.3.3. <i>Enthalpie libre de mélange</i> .....	18
1.2.4. THERMODYNAMIQUE DE LA SEGREGATION D'EQUILIBRE.....	18
1.2.5. CINETIQUE DE LA SEGREGATION D'EQUILIBRE.....	20
1.2.5.1. <i>Loi simplifiée de McLean</i> .....	20
1.2.5.2. <i>Modélisation selon Darken – du Plessis</i> .....	21
<b>1.3. LA SEGREGATION HORS D'EQUILIBRE .....</b>	<b>25</b>
1.3.1. JOINTS DE GRAINS : SEGREGATION EN COURS DE RECRISTALLISATION.....	26
1.3.2. DISLOCATIONS : TRAINAGE ET COURTS CIRCUITS DE DIFFUSION.....	26
1.3.3. ROLE DES LACUNES DANS LA DIFFUSION HORS D'EQUILIBRE .....	27

<b>CHAPITRE 2 MATERIAU DE L'ETUDE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1. MATERIAU DE L'ETUDE .....</b>	<b>29</b>
2.1.1. LE SYSTEME NICKEL - SOUFRE .....	30
2.1.2. ELABORATION ET COMPOSITION CHIMIQUE .....	31
2.1.3. RECUIT PREALABLE DE DESEGREGATION .....	32
<b>2.2. CONDITIONS DE SEGREGATION.....</b>	<b>33</b>
2.2.1. RECUIITS DE SEGREGATION D'EQUILIBRE .....	33
2.2.2. COMPRESSION A CHAUD .....	33
2.2.2.1. <i>Matériel et protocole</i> .....	33
2.2.2.2. <i>Vitesse réelle de compression</i> .....	35
<b>2.3. METHODES D'ANALYSE .....</b>	<b>37</b>
2.3.1. INTERACTION ELECTRON - MATIERE .....	37
2.3.2. IMAGERIE PAR ELECTRONS RETRODIFFUSES.....	38
2.3.2.1. <i>Principe</i> .....	38
2.3.2.2. <i>Matériel utilisé</i> .....	39
2.3.3. CARTOGRAPHIE PAR DIFFRACTION D'ELECTRONS RETRODIFFUSES OU EBSD.....	39
2.3.3.1. <i>Principe</i> .....	39
2.3.3.2. <i>Matériel utilisé</i> .....	40
2.3.4. LA SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER .....	40
2.3.4.1. <i>Principe</i> .....	40
2.3.4.2. <i>Le spectromètre</i> .....	41
2.3.4.3. <i>Rupture de l'échantillon</i> .....	42
2.3.4.4. <i>Méthodologie</i> .....	42
2.3.5. L'ANALYSE PAR DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE DE RAYONS X.....	46
2.3.5.1. <i>Principe de l'analyse WDX</i> .....	46
2.3.5.2. <i>WDX « classique »</i> .....	47
2.3.5.3. <i>Quantification par WDX appliquée à la ségrégation intergranulaire</i> .....	48
2.3.5.4. <i>Contribution du soufre contenu en volume</i> .....	50
2.3.5.5. <i>Correction d'angle d'incidence ou « tilt »</i> .....	51
2.3.5.6. <i>Appareils utilisés</i> .....	53
2.3.5.7. <i>Procédure expérimentale</i> .....	53
2.3.6. COMPARAISON DE L'ANALYSE PAR DISPERSION DE LONGUEURS D'ONDES ET DE LA SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER .....	57
<b>CHAPITRE 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>59</b>
<b>3.1. DEUX METHODES, DEUX UNITES : COMPARAISON .....</b>	<b>59</b>
<b>3.2. SEGREGATION D'EQUILIBRE .....</b>	<b>61</b>
3.2.1. CINETIQUE DE SEGREGATION LORS DU RECUIT .....	61

3.2.1.1.	<i>Cinétique à 550°C</i> .....	61
3.2.1.2.	<i>Cinétique à 750°C</i> .....	64
3.2.1.3.	<i>Comparaison des deux cinétiques</i> .....	64
3.2.2.	SEGREGATIONS D'EQUILIBRE A DIFFERENTES TEMPERATURES .....	66
<b>3.3.</b>	<b>SEGREGATION EN COURS DE DEFORMATION A CHAUD</b> .....	<b>69</b>
3.3.1.	REPRODUCTION DU PHENOMENE DE SEGREGATION ACCELEREE ; DEFORMATION A 550°C ET VITESSE FAIBLE 69	
3.3.2.	INFLUENCE DE LA VITESSE ; DEFORMATION A 550°C ET VITESSE ELEVEE.....	72
3.3.3.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ; DEFORMATION A 450°C .....	75
3.3.4.	SEGREGATION A TEMPERATURE AMBIANTE ; DEFORMATION A 20°C .....	78
3.3.5.	COMPARAISON GLOBALE DES RESULTATS.....	78
<b>3.4.</b>	<b>MICROSTRUCTURES DE DEFORMATION</b> .....	<b>79</b>
	<b>CHAPITRE 4 DISCUSSIONS</b> .....	<b>83</b>
<b>4.1.</b>	<b>LES PAROIS DE DISLOCATIONS COMME COURTS-CIRCUITS DE DIFFUSION</b> .....	<b>83</b>
<b>4.2.</b>	<b>SEGREGATION ACCELEREE PAR LA PRESENCE DE LACUNES EN SURSATURATION</b>	<b>86</b>
4.2.1.	PRESENTATION DU MODELE .....	86
4.2.2.	EXEMPLE D'APPLICATION .....	86
4.2.3.	COMPARAISON DU MODELE AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	94
4.2.3.1.	<i>Echantillons déformés lentement à 550°C</i> .....	94
4.2.3.2.	<i>Echantillons déformés rapidement à 550°C</i> .....	95
4.2.3.3.	<i>Echantillons déformés lentement à 450°C</i> .....	98
4.2.4.	CONCLUSION SUR LE MODELE.....	103
	<b>CHAPITRE 5 CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>105</b>
	<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>109</b>
	<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>113</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>114</b>





# Introduction

L'intérêt scientifique pour la ségrégation interfaciale est relativement récent puisque les premiers travaux d'envergure sur le sujet n'ont été publiés par Donald McLean qu'en 1957 [1]. Actuellement, ainsi que nous le développerons plus loin, nous disposons de bonnes connaissances concernant ce phénomène dans ses conditions d'équilibre, c'est-à-dire en cours de recuit. Cependant, les mécanismes et les cinétiques mis en jeu demeurent encore mal connus, *a fortiori* en ce qui concerne la ségrégation hors d'équilibre. Lejček a récemment souligné dans l'un de ses ouvrages le manque de données sur la ségrégation dans les métaux déformés [2]. C'est pourquoi nous proposons ici de nous intéresser à la ségrégation interfaciale, en particulier en cours de déformation, en étudiant pour cela le système modèle nickel – soufre.

Il s'agit d'une étude essentiellement fondamentale visant à comprendre un phénomène élémentaire, néanmoins elle s'inscrit fortement dans le contexte économique et industriel actuel.

Economique en premier lieu, car le nickel est un matériau dont le prix est élevé, son cours moyen de mai 2012 étant de 13 600 € la tonne [3]. Cela équivaut à 2,2 fois le cours du cuivre à la même date [3], ce dernier étant réputé pour sa cherté. Le nickel entrant à hauteur d'environ 10% dans les aciers inoxydables classiques, cela explique en partie sa grande attractivité et donc son prix élevé. Il faut également prendre en compte le fait que le nickel est également nécessaire à beaucoup d'alliages techniques, on citera notamment l'Invar™ ou les

superalliages. Ces alliages générant une forte valeur ajoutée, cela augmente d'autant la valeur du nickel lui-même.

Contexte industriel également, car la ségrégation accélérée du soufre dans le nickel est mise en cause notamment dans la fissuration de lingots de nickel allié ou non. En cours de réchauffage, ces lingots de plusieurs tonnes peuvent fissurer sur toute leur hauteur. Il est alors nécessaire de fondre à nouveau le métal, causant un surcoût très important pour l'entreprise qui y serait confrontée. Ce phénomène, attribué à une forte concentration du soufre dans les joints de grain, survient à des cinétiques extrêmement élevées que rien dans la littérature, à l'heure actuelle, ne permet d'expliquer. Ce constat a en partie été à l'origine de l'étude que nous nous apprêtons à présenter.

Nous commencerons, de manière assez habituelle, par une revue de la bibliographie. Nous introduirons au préalable les notions et termes nécessaires par la suite avant de présenter la ségrégation d'équilibre telle qu'elle figure dans les travaux publiés. Nous terminerons ce premier paragraphe par un état de l'art concernant la ségrégation hors d'équilibre.

Le chapitre suivant sera consacré à la description des matériaux et techniques expérimentales. Le matériau utilisé au cours de cette étude sera décrit ainsi que les conditions mises en œuvre pour obtenir les niveaux de ségrégation visés, puis les détails des méthodes d'analyses mises en œuvre seront présentés.

La section suivante du document détaille les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Les premiers résultats concernent l'étude de la ségrégation d'équilibre avec l'obtention de cinétiques de ségrégation interfaciale à deux températures (550°C et 750°C) ainsi que la mesure du taux de ségrégation à l'équilibre après des recuits menés à différentes températures. Nous en déduirons plusieurs paramètres thermodynamiques propres au système nickel-soufre. Nous présenterons également les résultats obtenus sur des échantillons déformés à chaud à la température de 550°C et la vitesse de déformation de  $3,8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . La conduite d'une deuxième série de mesures, à 550°C et  $3,9.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a pour objectif de déterminer l'influence de la vitesse de déformation. Une dernière campagne de mesures après des compressions effectuées à 450°C nous permettra de discuter de l'influence de la température sur la ségrégation interfaciale du soufre. Nous inclurons également dans la discussion des résultats obtenus sur des échantillons déformés à température ambiante.

Dans une quatrième partie, nous exposerons deux hypothèses de mécanisme pouvant expliquer la ségrégation interfaciale en cours de déformation à chaud. La première considère

que les dislocations agissent comme des courts-circuits de diffusion, la seconde privilégie le rôle joué par les lacunes en sursaturation induites par l'action conjointe de la déformation et de la température. Ces deux modèles seront confrontés à nos résultats expérimentaux afin d'en vérifier la pertinence.

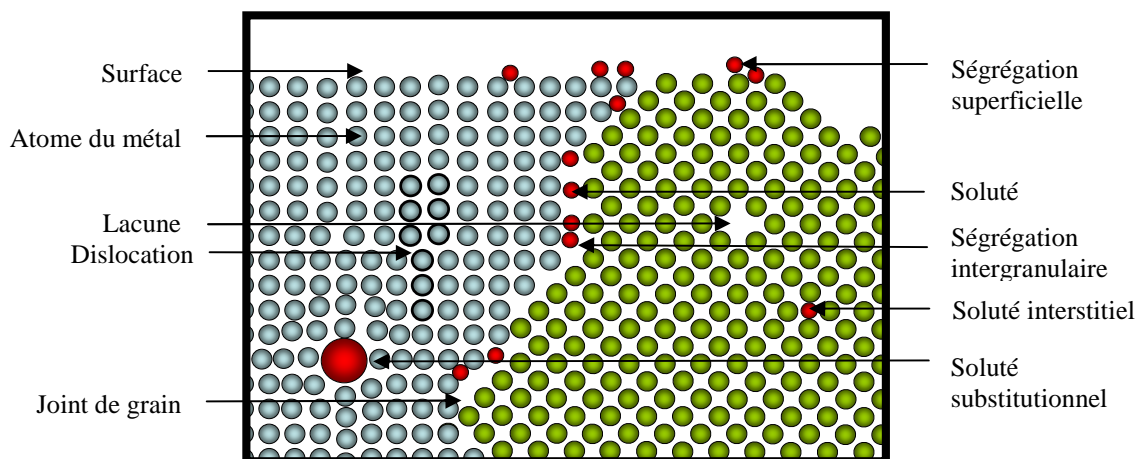
Le dernier chapitre nous permettra de réunir les résultats obtenus au cours de cette étude pour établir une conclusion et donner un aperçu des perspectives ouvertes par nos travaux pour approfondir le sujet.

# Chapitre 1

## Eléments de bibliographie

### 1.1. Structure des métaux réels

Dans un métal idéal, les atomes sont ordonnés parfaitement : un même motif cristallographique se répète à l'identique et à l'infini dans toutes les directions de l'espace. Dans la réalité il en va différemment, ne serait-ce que par la présence de surfaces. Un avant-propos sur la microstructure des métaux réels nous semble utile afin d'introduire un certain nombre de notions nécessaires pour la suite de notre étude. Les termes soulignés renvoient à la Figure 1.



**Figure 1 : Schématisation de la microstructure d'un métal réel**

Dans la grande majorité des cas, un métal est polycristallin : il est formé de plusieurs grains. Un grain se définit comme un volume ayant une même orientation cristalline, comme représenté en bleu ou en vert sur la Figure 1. La zone qui sépare deux grains, de même nature ou non, est appelée joint de grain.

De plus, la microstructure d'un métal réel est modifiée en fonction de son histoire thermique et mécanique. Ainsi, la déformation plastique d'un cristal se traduit par l'apparition de dislocations. Il se peut également, là encore en fonction des températures et déformations subies, qu'un emplacement du réseau cristallin soit vide : c'est une lacune. Les dislocations et les lacunes pouvant avoir un rôle primordial dans la ségrégation, les paragraphes 1.1.1 et 1.1.2 détaillent leurs modes de production, déplacement et annihilation.

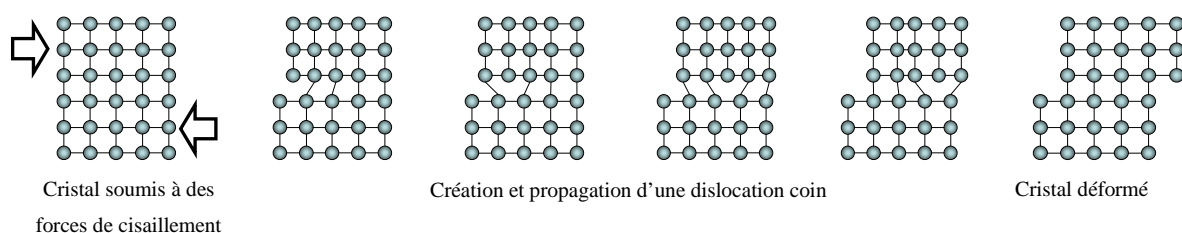
Enfin, un métal réel ne peut quasiment jamais être totalement pur : il contient des éléments étrangers en faible quantité qu'on appelle des solutés. Ces solutés peuvent se répartir en deux catégories :

- Espèces volontairement présentes : il s'agit d'éléments d'addition ajoutés (ou laissés) pour leurs propriétés chimiques, physiques ou métallurgiques. Par exemple un ajout de molybdène dans un acier inoxydable permet d'augmenter sa résistance à la corrosion marine ;
- Impuretés : ce sont des espèces issues du minerai ou du recyclage d'alliages et dont l'élimination n'est pas – entièrement – effectuée pour des raisons qui peuvent être économiques ou technologiques, ou simplement parce qu'elles n'ont pas d'effet négatif notable.

Ces solutés sont susceptibles de ségréger sur les interfaces du métal, ce que nous allons détailler dans le paragraphe 1.2.

### 1.1.1. Les dislocations

A l'échelle microscopique, la déformation d'un cristal s'effectue par cisaillement, les plans atomiques glissant les uns par rapport aux autres. Ce mouvement provient d'une somme de petits déplacements plutôt que du mouvement collectif et coordonné de tous les atomes d'un plan. La contrainte de cisaillement introduit dans le cristal un défaut mobile appelé dislocation (défaut linéaire) et le propage d'un côté à l'autre du cristal. La Figure 2 montre l'exemple de la déformation d'un cristal par l'apparition et le déplacement d'une dislocation coin.



**Figure 2 : Exemple de déformation d'un cristal par cisaillement via une dislocation coin**

La déformation plastique du métal s'accompagne donc d'une augmentation de la longueur de dislocation par unité de volume, aussi appelée densité de dislocation et notée  $\rho$ . La densité de dislocation dans les métaux cubiques à faces centrées (cfc) peut être calculée en fonction de la contrainte selon la relation proposée par Bailey [4, 5] :

$$\rho = \left( \frac{\sigma}{\alpha m b \mu} \right)^2 \quad \text{Eq. 1}$$

$\rho$  : Densité de dislocations ou longueur de dislocation par unité de volume [ $\text{cm}^{-2}$ ]

$\sigma$  : Contrainte subie par le matériau [Pa]

$\alpha$  : Constante voisine de 0,5

$m$  : Facteur de Taylor ( $m=3,06$  pour les métaux cfc)

$b$  : Vecteur de Burger [cm]

$b = a \frac{\sqrt{2}}{2}$  dans les métaux cfc, avec  $a$  le paramètre de maille

$\mu$  : Module de Coulomb [Pa]

Les dislocations forment donc des lignes dans le matériau. Ces lignes ne sont jamais parfaites, elles présentent des crans à l'échelle atomique parfois appelés *jogs*, ainsi qu'il est représenté sur la Figure 3. Ces crans peuvent être le résultat de l'agitation thermique ou de l'interaction de la dislocation avec une lacune ou une autre dislocation.

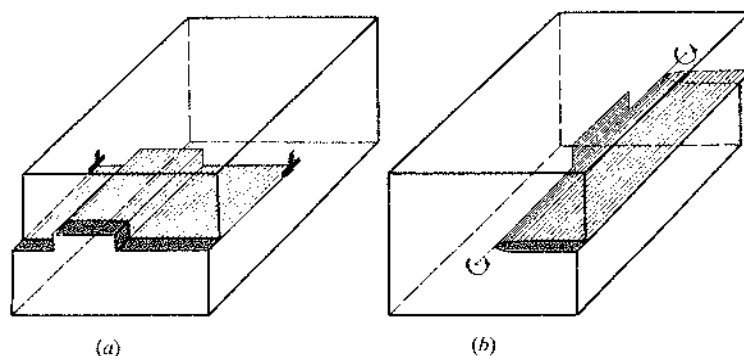


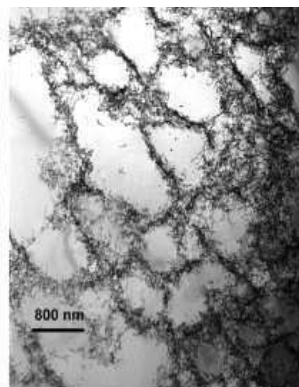
Figure 3 : Crans (jogs) sur une dislocation coin (a) et sur une dislocation vis (b)

En se déplaçant, les dislocations sont susceptibles de rencontrer des obstacles avec lesquels elles vont interagir. Le franchissement des obstacles nécessite une contrainte supplémentaire

(force d' « épinglage » ou d' « ancrage ») par rapport à celle permettant de vaincre les forces de friction du cristal. Ces obstacles au déplacement des dislocations provoquent le durcissement des métaux.

Dans le cas où une dislocation se retrouve épinglée entre deux obstacles, elle peut provoquer la production de dislocations supplémentaires par le mécanisme dit de Frank-Read [6] conduisant à leur multiplication. Ce mécanisme est à l'origine du durcissement par écrouissage.

Lorsqu'une dislocation en rencontre une autre, elles tendent à s'enchevêtrer et forment alors des « parois » définissant des « cellules » qui sont des zones ne contenant quasiment pas de dislocations. Ceci peut être observé entre autres par microscopie à transmission, comme dans l'exemple donné sur la Figure 4. Les dislocations se réarrangent pour former un réseau 3D dans la matière. Ce mécanisme est parfois appelé « polygonisation ».



**Figure 4 : Microstructure d'un échantillon de nickel déformé à température ambiante et observé en microscopie en transmission [7]**

### 1.1.2. Les lacunes

Une lacune peut être induite par la température ou être provoquée par déformation ou irradiation du matériau. On distinguera donc les lacunes d'origine thermique, ou d'équilibre, des lacunes en excès. Nous allons détailler ici les modes de production et d'annihilation de lacunes et introduire les équations permettant d'obtenir la concentration en lacunes en fonction du cycle thermomécanique subi par un échantillon. L'irradiation n'intervenant pas dans nos travaux, nous ne développerons pas ce point ici.



### 1.1.2.1. Lacunes thermiques

La concentration de lacunes en équilibre thermique, notée  $C_l^{eq}$ , est obtenue par la relation suivante [8] :

$$C_l^{eq} = \exp\left(\frac{-G_l^F}{kT}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

$C_l^{eq}$  : Concentration lacunaire d'équilibre [fraction atomique]

$G_l^F$  : Energie de formation des lacunes [eV]

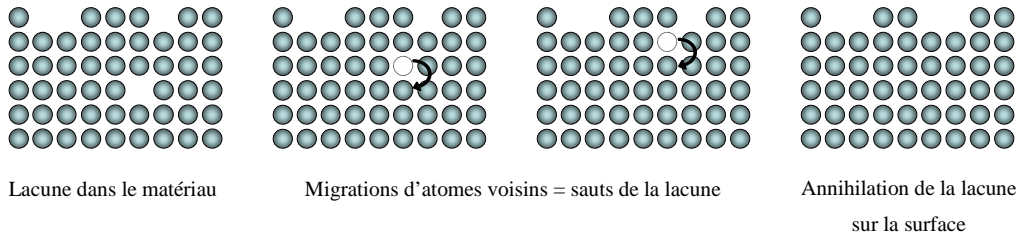
$k$  : Constante de Boltzmann =  $8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$

$T$  : Température [K]

La valeur de  $G_l^F$  dans le nickel a été mesurée plusieurs fois dans la littérature avec des résultats compris entre 1,35 et 1,8 eV [9-14]. Nous retiendrons la valeur moyenne de 1,6 eV. Nous obtenons une fraction de lacunes d'équilibre qui est comprise entre  $10^{-28}$  à l'ambiante et  $10^{-5}$  lacunes par atomes près de la température de fusion.

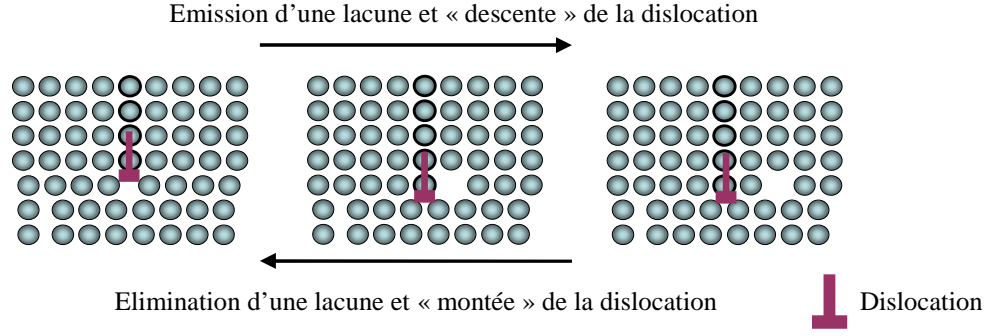
### 1.1.2.2. Sources et puits

Les lacunes peuvent être générées ou annihilées sur les interfaces (surfaces, joints de grains) et sur les dislocations. Lorsqu'un atome voisin saute de son site vers celui de la lacune, cela équivaut à un déplacement de la lacune en sens inverse. Lorsqu'une lacune arrive sur une interface, elle est annihilée, comme représenté sur la Figure 5. Les étapes décrites ci-dessous peuvent bien évidemment se dérouler en sens inverse, provoquant alors l'apparition d'une nouvelle lacune dans le matériau.



**Figure 5 : Exemple de mode de déplacement et d'annihilation de lacunes**

L'apparition de nouvelles lacunes peut également être liée aux dislocations. Dislocations et lacunes sont très liées, les mouvements des premières pouvant provoquer l'apparition ou la disparition des secondes, comme il est représenté sur la Figure 6.



**Figure 6 : Relation entre la descente (montée) d'une dislocation et l'émission (élimination) d'une lacune**

A l'équilibre la concentration en lacunes est constante. Cela signifie que les deux mécanismes, création et annihilation, se produisent avec la même fréquence.

### 1.1.2.3. Lacunes de déformation

La déformation plastique d'un métal conduit à la production de lacunes en excès, par deux phénomènes distincts : le mouvement non-conservatif des crans et l'annihilation des dislocations « dipôles ». Ces deux mécanismes ne seront pas décrits ici. Le lecteur pourra se reporter à ce sujet à l'ouvrage de référence de Y. Quéré [8].

Le nombre de lacunes générées par l'écroutissage est relié à la vitesse de déformation plastique selon l'équation de Saada [15] :

$$\left. \frac{dC_l}{dt} \right|_{\text{création}} = \chi \frac{\sigma \cdot \Omega_0}{G_f} \dot{\varepsilon} \quad \text{Eq. 3}$$

$\left. \frac{dC_l}{dt} \right|_{\text{création}}$  : Concentration de lacunes créées par la déformation par unité de temps [ $s^{-1}$ ]

$\chi$  : Constante  $\sim 0,1$  [sans unité] [15, 16]

$\sigma$  : Contrainte [ $N \cdot m^{-2}$ ]

$\Omega_0$  : Volume atomique [ $m^3$ ]  $\Omega_0 = \frac{a^3}{4}$   
pour une structure cfc avec  $a$  le paramètre de maille

$\dot{\varepsilon}$  : Vitesse de déformation [ $s^{-1}$ ]

$G_f$  : Energie de formation de la lacune [ $J$ ]

Nous connaissons les quantités de lacunes produites par la déformation plastique, nous devons maintenant nous intéresser à leur disparition. Celle-ci a lieu sur les défauts étendus que sont les surfaces, les joints de grains et les dislocations. Le taux d'annihilation des lacunes dépend de leur concentration, de la densité de puits (défauts étendus) et de leur diffusivité.

Le coefficient de diffusion de la lacune est défini par la relation suivante :

$$D_l = D_{l_0} \exp\left(-\frac{Q_m}{kT}\right) \quad \text{Eq. 4}$$

$D_l$  : Coefficient de diffusion de la lacune [ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$D_{l_0}$  : Terme pré-exponentiel [ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$Q_m$  : Energie de migration de la lacune [eV]

Le coefficient de diffusion de la lacune peut aussi s'exprimer en fonction du coefficient d'autodiffusion du nickel  $D_{\text{Ni}}$  :

$$D_l = \frac{D_{\text{Ni}}}{C_l^{\text{eq}} f_c} \quad \text{Eq. 5}$$

$D_{\text{Ni}}$  : Coefficient d'autodiffusion du nickel [ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$C_l^{\text{eq}}$  : Concentration lacunaire à l'équilibre [lacunes par atome]

$f_c$  : Facteur de corrélation ;  $f_c = 0,727$  pour l'autodiffusion dans les structures cfc

Le taux d'annihilation des lacunes est donné par l'équation ci-dessous [17] qui prend en compte l'annihilation sur les dislocations et sur les joints de grains. L'annihilation des lacunes sur les surfaces est considérée comme négligeable au regard de celle s'effectuant sur les joints de grains et les dislocations.

$$\left. \frac{dC_l}{dt} \right|_{\text{annihilation}} = - \frac{D_l \rho}{\kappa^2} C_l - \frac{D_l}{L^2} C_l \quad \text{Eq. 6}$$

$$\left. \frac{dC_l}{dt} \right|_{\text{annihilation}} : \begin{array}{l} \text{Taux d'annihilation des lacunes} \\ \text{(fraction de lacunes éliminée par unité de temps [s}^{-1}\text{)]} \end{array}$$

$\kappa$ : Paramètre structural de distribution des dislocations allant de 1 (répartition uniforme ou 'en forêt') à 10 (dislocations formant des cellules)

$L$ : Taille de grain [cm]

L'équation différentielle qui régit l'évolution temporelle de la concentration en lacunes dans un métal en cours de déformation plastique s'écrit donc finalement :

$$\frac{dC_l}{dt} = \chi \frac{\sigma \cdot \Omega_0}{G_f} \dot{\epsilon} - \frac{D_l \rho}{\kappa^2} C_l - \frac{D_l}{L^2} C_l \quad \text{Eq. 7}$$

L'intégration de cette équation différentielle permet de connaître la concentration en lacunes à tout moment au cours d'un cycle thermomécanique quelconque. Suivant les conditions de sollicitation et de température, les termes de contrainte  $\sigma$  et de vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  peuvent dépendre du temps.

#### 1.1.2.4. Lien entre lacunes et diffusion

Le soluté de notre étude, le soufre, est en position substitutionnelle. Par conséquent, il lui faut une lacune en premier voisin pour diffuser. Il est donc évident que plus le matériau contient de lacunes et plus le soufre diffuse rapidement.

Le coefficient de diffusion d'un soluté substitutionnel à dilution infinie (<1%) pour une structure cubique est donné par l'équation suivante [18, 19] :

$$D_s = fa^2 w_2 C_l \quad \text{Eq. 8}$$

$D_s$  : Coefficient de diffusion du soluté [ $m^2.s^{-1}$ ]

$f$  : Facteur de corrélation entre deux sauts successifs du soluté

$a$  : Paramètre de maille [ $m$ ]

$w_2$  : Fréquence d'échange lacune-soluté [ $s^{-1}$ ]

$C_l$  : Fraction atomique de lacunes [sans unité]

L'équation Eq. 8 met en évidence que le coefficient de diffusion d'un soluté substitutionnel est proportionnel à la concentration en lacunes à une température donnée.

### 1.1.3. Restauration et recristallisation

A l'état écroui, le métal se trouve dans un état thermodynamique instable. Toutefois, le retour à l'équilibre ne peut s'effectuer que si l'on élève la température. Le matériau peut alors abaisser son énergie libre par élimination ou réarrangement de défauts.

Ces divers processus sont rassemblés sous les termes « restauration » et « recristallisation ». Cahn [20] en donne une définition précise : « Le terme recristallisation décrit les processus de réarrangement et d'annihilation liés à la création et au mouvement de joints de forte désorientation, tous les autres mécanismes de réarrangement et d'annihilation sont désignés par le terme de restauration ».

### **1.1.3.1. Restauration**

Comme le souligne Driver [21] en se basant sur des travaux collaboratifs [22] : « toutes les évolutions microstructurales qui ont lieu pendant le recuit d'un matériau déformé en l'absence de la migration de joints de forte désorientation font partie de la restauration. ». On décrit habituellement l'ensemble des phénomènes de restauration en trois mécanismes structuraux fondamentaux [23] :

- Elimination des défauts ponctuels sur les dislocations et les joints de grains ;
- L'annihilation de dislocations de signes opposés ;
- Le réarrangement de ces dislocations pour former des configurations plus favorables énergétiquement (parois).

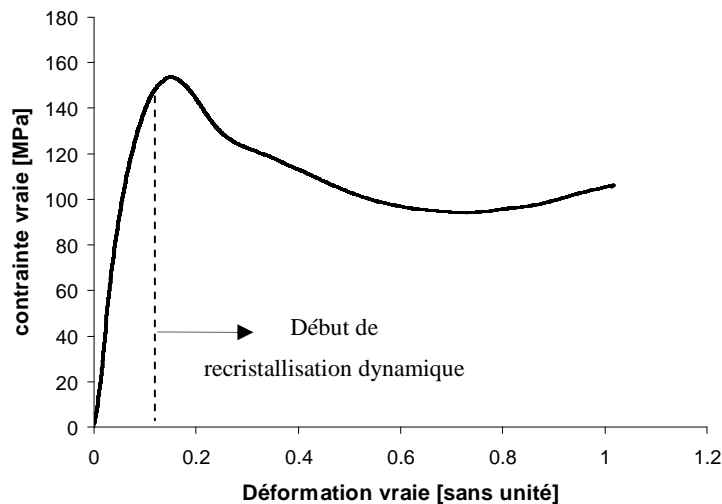
### **1.1.3.2. Recristallisation**

La recristallisation consiste en une réorganisation de la matière écrouie par germination puis croissance de nouveaux grains non déformés. Ceux-ci peuvent croître jusqu'à ce que toute la matière soit recristallisée. Ce phénomène est thermiquement activé. Autrement dit, pour un matériau déformé à température ambiante il ne se produira, le plus souvent, que lors d'un recuit.

En fonction du taux de déformation, de la température de recuit et donc de la force de germination, la nouvelle structure aura une taille de grains plus importante ou plus faible que celle avant déformation. Mais elle aura systématiquement une densité de dislocations drastiquement plus faible qu'après déformation, ce qui se traduit notamment par une diminution de sa limite élastique.

Dans le cas où la déformation est effectuée à haute température, il se peut que les conditions conduisant à la recristallisation soient atteintes en cours de déformation. Le métal a emmagasiné une forte quantité d'énergie sous forme de dislocations et la température est suffisante pour provoquer la recristallisation. Celle-ci peut alors avoir lieu pendant la déformation, c'est ce qu'on appelle la recristallisation dynamique [24]. Le matériau se déformant en continu, le phénomène peut se déclencher à différents moments en différents endroits du matériau et plusieurs fois au cours d'une même déformation.

La recristallisation se traduisant par une diminution de la résistance à la déformation plastique du matériau, celle-ci est apparente sur une courbe de déformation à chaud comme celle de la Figure 7.



**Figure 7 : Courbe typique de compression à chaud faisant apparaître de la recristallisation dynamique ; cas d'un échantillon de nickel déformé au cours de cette étude à la température de 550°C jusque 90% et à la vitesse de  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$**

Au cours de ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la ségrégation intergranulaire du soufre associée aux effets de restauration du métal en cours de déformation à chaud. Nous pouvons préciser dès maintenant que dans nos expériences nous avons délibérément éliminé tous les résultats provenant d'échantillons ayant subi une recristallisation dynamique, en nous basant non sur des observations microstructurales mais sur l'allure des courbes de déformation.

## 1.2. La ségrégation intergranulaire d'équilibre

### 1.2.1. Définition

En sociologie, la ségrégation définit toute mise à l'écart d'une partie d'une population. Appliqué à la métallurgie, ce terme désigne une formation d'hétérogénéité dans la composition chimique d'un alliage. La ségrégation interfaciale désigne donc le rassemblement sur les diverses interfaces (joints de grains, surfaces,... voir Figure 1) d'une ou de plusieurs espèce(s) chimique(s) déterminée(s). Cet enrichissement est généralement limité à une ou quelques couches atomiques. En fait, comme nous le verrons plus loin, il s'établit un équilibre entre la concentration interfaciale et celle du volume du grain, mais le rapport entre ces deux concentrations peut atteindre des valeurs considérables ( $>10^4$ ).

La ségrégation peut concerner tout alliage constitué d'au moins deux éléments formant entre eux une solution solide. Cependant, le cas le plus couramment étudié est celui où l'espèce

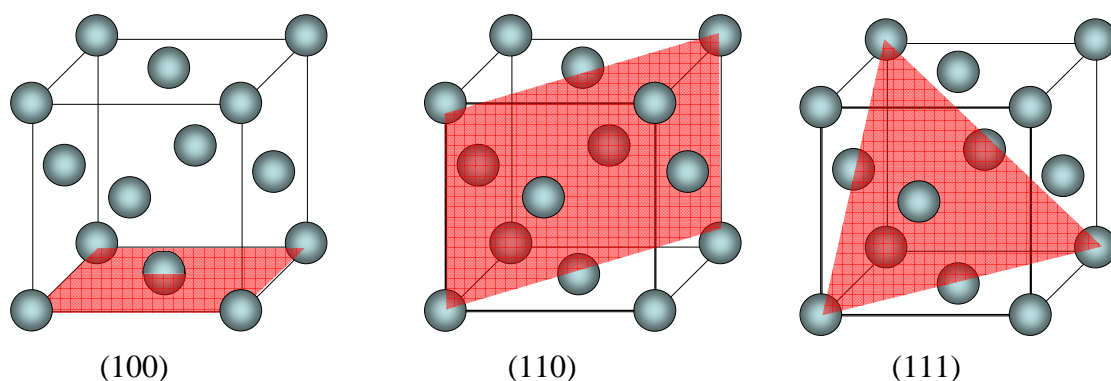
ségrégante est en minorité. Cela recouvre deux possibilités, comme il est détaillé dans le paragraphe 1.1, à savoir un soluté ajouté volontairement ou une impureté résiduelle. Du point de vue de la ségrégation, ces deux catégories sont bien entendu indissociables, l'aspect volontaire ou non de la présence d'un élément ne jouant en rien sur sa propension à ségréger. Par la suite, nous utiliserons indifféremment soluté ou impureté pour désigner l'espèce minoritaire susceptible de ségréger.

Il convient de noter que la ségrégation se différencie de la précipitation, au sens où la ségrégation se produit alors que le diagramme d'équilibre du système prédit l'existence d'une solution solide. Autrement dit, le diagramme d'équilibre, en toute rigueur, ne prend pas en compte l'existence d'interfaces et s'applique à un monocristal de dimensions infinies.

### 1.2.2. Les unités de mesure de la ségrégation

Dans ce travail, nous utilisons deux unités pour quantifier la ségrégation : la fraction de monocouche et la densité surfacique, ou masse de soluté par unité de surface. La conversion d'une unité à l'autre peut être obtenue de deux façons. La première consiste à caractériser des échantillons semblables par deux méthodes différentes, chacune donnant un résultat dans une des unités, et tracer ainsi un abaque de correspondance. Cette méthode est développée et utilisée plus loin, dans le chapitre traitant des résultats expérimentaux.

La seconde solution implique de connaître la densité atomique du plan du joint de grain, et donc d'émettre une hypothèse quant à son orientation cristalline. Les plans principaux de faibles indices d'une structure cfc ((100), (110) et (111)), sont représentés sur la Figure 8.



**Figure 8 : Représentation du réseau cfc du nickel et des plans (100), (110) et (111)**



Supposons par exemple que la densité atomique d'un joint de grain soit identique à celle d'un plan (111) et calculons cette densité  $d_{111}$  :

$$d_{111} = \frac{2}{\frac{\sqrt{3}}{4} 2a^2} = \frac{4}{\sqrt{3}a^2} \quad \text{Eq. 9}$$

$a$  : Paramètre de maille

Si l'on multiplie par la masse d'un atome de soufre, on obtient la densité surfacique  $\mu_s$  d'un plan (111) qui serait composé entièrement de soufre :

$$\mu_s (X_s = 1) = d_{111} \times \frac{M_s}{N_A} \quad \text{Eq. 10}$$

$M_s$  : Masse molaire du soufre

$N_A$  : Nombre d'Avogadro

La conversion entre fraction de monocouche  $C_s$  et densité surfacique de soufre  $\mu_s$  dans le cas d'un joint de grain de nickel assimilé à un plan (111) est alors :

$$\mu_s = \frac{4}{\sqrt{3}a_{Ni}^2} \times \frac{M_s}{N_A} \times C_s = 99,2 \times C_s \quad \text{Eq. 11}$$

$$\text{Avec} \quad a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA} = 3,52 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \mu_s \text{ en ng.cm}^{-2}$$

$$M_s = 32,07 \text{ g.mol}^{-1} = 32,07 \cdot 10^9 \text{ ng.mol}^{-1} \quad C_s \text{ en fraction de monocouche}$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ at.mol}^{-1}$$

Le même calcul peut être effectué en supposant une autre orientation pour le plan du joint de grain, les résultats sont résumés dans le Tableau 1.

Type de plan	Conversion densité surfacique [ng.cm <sup>-2</sup> ]	=	fraction de monocouche [sans unité]
(100)	$\mu_s$	=	85,8 C <sub>S</sub>
(110)	$\mu_s$	=	60,8 C <sub>S</sub>
(111)	$\mu_s$	=	99,2 C <sub>S</sub>

**Tableau 1 : Facteurs de conversion entre densité surfacique de soufre et fraction de monocouche en fonction du type de plan cristallographique choisi pour décrire le joint**

### 1.2.3. Forces motrices de la ségrégation interfaciale

Un système réel, quel qu'il soit, tend toujours vers un état d'équilibre de plus faible enthalpie libre possible. La ségrégation se produit quand elle engendre un abaissement de l'enthalpie libre du système solvant-soluté. L'abaissement de l'enthalpie libre qui accompagne le passage d'un atome d'impureté du volume vers l'interface peut avoir comme origine :

- la baisse de l'énergie élastique du métal ;
- la modification de l'énergie interfaciale ;
- les variations de l'enthalpie et de l'entropie de mélange du système impureté-métal dans le joint relativement à celle du grain.

Ces causes sont additives mais certaines peuvent parfois ne pas avoir d'influence ou même être antagonistes. La ségrégation interfaciale s'effectue donc si l'enthalpie libre du métal baisse du fait de la somme de ces trois contributions.

#### 1.2.3.1. La relaxation de l'énergie élastique

Les atomes d'impuretés ont quasiment toujours une taille différente de celle des atomes de la matrice. Par conséquent leur présence, qu'ils soient substitutionnels, ou même interstitiels déforme le réseau cristallin, ce qui correspond à une variation d'énergie élastique emmagasinée dans le cristal. Toute transformation qui contribuera à réduire la concentration du soluté dans la solution solide s'accompagnera donc d'une variation de l'énergie élastique correspondante. Le passage d'un atome de soluté du volume (cristal) vers une interface, où peuvent exister des sites de meilleure accommodation de l'atome de soluté, mène donc à un abaissement de l'énergie du cristal si cela contribue à abaisser l'énergie élastique du système.

Ce moteur de ségrégation est celui retenu par McLean [1] pour établir l'équation de la ségrégation intergranulaire dont nous parlerons plus loin. On notera cependant que les quantités de solutés qui ségrègent sont très faibles, l'énergie relaxée le sera donc également.

#### *1.2.3.2. Modification d'énergie interfaciale*

On peut définir une énergie libre pour toute interface, y compris les interfaces internes telles que les joints de grains. Cette énergie libre est une mesure des liaisons chimiques non satisfaites dans un milieu quasi-bidimensionnel moins organisé que le cristal parfait. On parle alors d'énergie interfaciale, une grandeur scalaire qui est homogène à une énergie par unité de surface ( $\text{J.m}^{-2}$ ). Si dans un alliage, en se localisant dans une interface, une espèce chimique diminue l'énergie des liaisons chimiques non satisfaites, il s'ensuivra une baisse de l'énergie libre interfaciale, en d'autres termes il s'agit d'un effet tensio-actif. Cela constitue une force motrice pour la ségrégation de cette espèce.

#### *1.2.3.3. Enthalpie libre de mélange*

La variation de l'enthalpie et de l'entropie de mélange du système impureté-métal dans le joint relativement à celle du grain est la troisième force motrice possible de la ségrégation interfaciale. Cette contribution a été modélisée par Wynblatt et Ku [25] avec des résultats proches des valeurs mesurées. Cependant, il est très difficile d'appliquer ce modèle aux métalloïdes tels que le soufre, en raison de la difficulté à déterminer les paramètres nécessaires (énergie de surface, rayon atomique).

#### **1.2.4. Thermodynamique de la ségrégation d'équilibre**

C'est à McLean et Guttmann [26] que l'on doit la première formalisation thermodynamique de la ségrégation. Du Plessis a par la suite enrichi ces résultats en proposant un autre modèle permettant de rendre compte de la ségrégation interfaciale dans le cas d'un soluté en position substitutionnelle [27]. Il résulte de ces travaux une équation décrivant le taux d'impureté dans le joint de grain en fonction de la température, de la concentration en impureté dans le volume et de l'enthalpie libre de ségrégation intergranulaire.

Appliquée à notre cas du soufre très dilué dans une matrice de nickel, l'équation est la suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = C_v \times \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \text{ avec } \theta = \frac{C}{C_{\max}} \quad \text{Eq. 12}$$

$\theta$  : Taux de recouvrement

$C_v$  : Concentration volumique en soufre [fraction atomique]

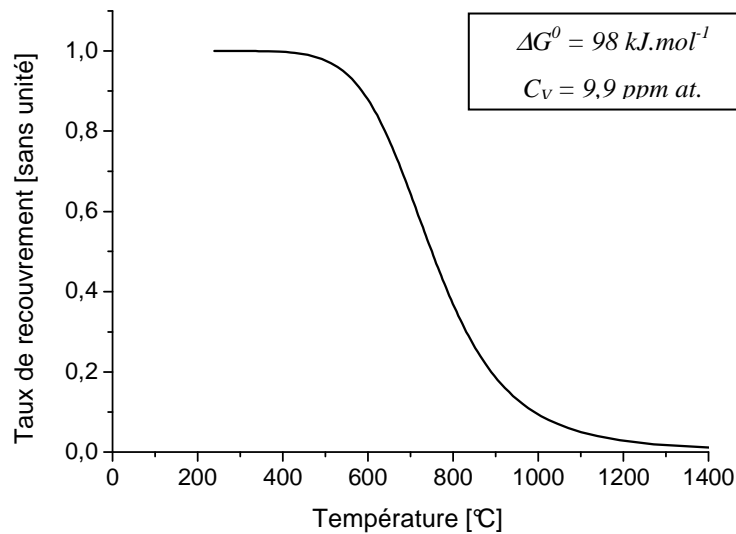
$\Delta G^0$  : Enthalpie libre de ségrégation [ $\text{J.mol}^{-1}$ ]

$R$  : Constante des gaz parfaits =  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$C$  : Fraction atomique de soufre dans le joint de grain [fraction de monocouche]

$C_{\max}$  : Fraction atomique maximale (saturation) de soufre possible dans le joint de grain

La courbe de la Figure 9 représente le taux de recouvrement de soufre dans le joint de grain à l'équilibre dans le nickel en fonction de la température. La valeur d'enthalpie libre de ségrégation retenue est celle de Larère et Guttman [28] à savoir  $\Delta G^0 = 98 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La concentration volumique en soufre utilisée est celle de notre matériau, soit 9,9 ppm atomiques.



**Figure 9 : Evolution du taux de recouvrement de soufre dans le joint de grain à l'équilibre en fonction de la température**

### 1.2.5. Cinétique de la ségrégation d'équilibre

#### 1.2.5.1. Loi simplifiée de McLean

L'équation Eq. 12 donne accès à l'état de ségrégation de notre matériau à l'équilibre en fonction de la température. Cependant, la cinétique ne permet pas toujours d'atteindre cet état d'équilibre. En effet le soluté, dans notre cas le soufre, doit être suffisamment mobile pour se déplacer vers les joints de grains. En d'autres termes, la cinétique de ségrégation est sous la dépendance du coefficient de diffusion du soluté.

Le soufre dans le nickel est un soluté substitutionnel. La concentration de soufre dans notre matériau étant très faible, on peut considérer que nous sommes dans le cas d'une hétéro-diffusion à dilution infinie.

Le coefficient de diffusion du soufre s'écrit sous la forme d'une loi d'Arrhénius comme décrit par l'équation Eq. 13. Les valeurs de  $D_0$  et de  $Q$  retenues ici sont celles déterminées par Vladimirov [29].

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Eq. 13}$$

$$D_0 : 1,4 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \quad \text{Terme pré-exponentiel}$$

$$Q : 218\,600 \text{ J.mol}^{-1} \quad \text{Energie d'activation}$$

On peut citer également les résultats de Wang et Grabke [30] qui ont obtenu  $0,2 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  comme terme pré-exponentiel et  $192 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour l'énergie d'activation.

Il est alors possible de calculer la cinétique de ségrégation intergranulaire en utilisant la loi simplifiée de McLean [1] appliquée à la ségrégation intergranulaire :

$$C(t) = \frac{4 \times C_v}{\delta} \times \sqrt{\frac{D \times t}{\pi}} \quad \text{Eq. 14}$$

$C$  : Fraction atomique de soufre dans le joint de grain [fraction de monocouche]

$C_v$  : Concentration de soufre dans le volume [fraction atomique]

$\delta$  : Epaisseur du joint de grain [cm]

Cette équation peut également s'écrire sous la forme :

$$\mu(t) = 4 \times C_v \times \sqrt{\frac{D \times t}{\pi}} \quad \text{Eq. 15}$$

avec  $C_v$  la concentration de soufre dans le volume exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$  (ou  $\text{at.cm}^{-3}$ )

$\mu$  la concentration de soufre dans le joint de grain exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}$  (ou  $\text{at.cm}^{-2}$ )

Cependant, cette loi simplifiée suppose que la quantité d'impureté ségrégée reste toujours très inférieure à la ségrégation d'équilibre, elle n'est donc valide que lorsque cette hypothèse est vérifiée, c'est-à-dire tant que le taux de recouvrement reste « faible ».

Pour les autres cas, une solution numérique sera préférée, ainsi qu'il est détaillé dans le paragraphe suivant traitant de modélisation par différences finies selon le modèle de Darken – du Plessis.

#### 1.2.5.2. Modélisation selon Darken – du Plessis

La cinétique de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel peut être calculée en appliquant le modèle de Darken – du Plessis [31, 32] grâce à la méthode de calcul par différences finies ou éléments finis. Ce modèle calcule les flux de matière entre les volumes finis en fonction des gradients de potentiels chimiques existants [33]. Il a été utilisé avec succès de nombreuses fois dans des cas d'étude de ségrégation interfaciale [34-36].

Le modèle est décrit ci-dessous et résumé sur la Figure 10. Les symboles indiqués dans le texte sont ceux repris sur la figure. Ainsi,  $C_x^t$  correspond à la concentration en soufre au temps  $t$  dans la maille  $x$ .

##### Initialisation

Afin d'optimiser la modélisation et donc de diminuer le temps de calcul, la géométrie du grain est simplifiée. Nous considérons que la ségrégation se fera de façon uniforme dans toutes les directions de l'espace et que les grains sont de tailles identiques. Dès lors, nous pouvons raisonner avec une géométrie à une dimension en accolant un joint de grain à une longueur de nickel  $L$  correspondant à la moitié de la taille d'un grain. Le joint de grain est assimilé à un mono-plan atomique, son épaisseur  $e_{joint}$  dépendra donc du type de plan choisi pour décrire le joint, dans notre cas un plan (111).

Suivant le principe de calcul par différences finies, le demi-grain est découpé en  $n$  « tranches » ou mailles. Pour chaque incrément de temps, la concentration en soufre sera calculée dans chacune de ces tranches ainsi que dans le joint de grain. Le nombre de mailles est un compromis entre précision et temps de calcul, puisqu'il y aura autant d'équations à résoudre par pas de temps que de mailles. La concentration initiale dans chaque élément du grain est prise égale à la concentration volumique mesurée sur le matériau  $C_{vol}$  et celle dans le joint de grain égale à une éventuelle ségrégation intergranulaire initiale  $C_{joint}^0$ .

#### Pour chaque incrément de temps

Afin de connaître le transfert de soufre entre le joint de grain et la première maille du grain  $m_1$ , on calcule la différence de potentiel chimique  $dg$  entre ces deux mailles [37] :

$$dg = \Delta G_s - RT \ln \frac{\theta(1 - C_{m1}^{t-1})}{C_{m1}^{t-1}(1 - \theta)} \text{ avec } \theta = \frac{C_{joint}^{t-1}}{C_{max}} \quad \text{Eq. 16}$$

$\Delta G_s$  : Enthalpie libre de ségrégation du soufre

$\theta$  : Taux de recouvrement

Le flux de matière est alors calculé selon l'équation :

$$J_{joint \rightarrow m_1} = -M \times C_{m_1} \times \frac{dg}{dx_{joint \rightarrow m_1}} \quad \text{Eq. 17}$$

$J_{joint \rightarrow m_1}$  : Flux de matière du joint vers la première maille

$M$  : Mobilité du soufre

$dx_{joint \rightarrow m_1}$  : Distance entre le joint et la première maille, soit (épaisseur joint + épaisseur d'une maille) / 2

Comme nous sommes dans le cas d'une solution très diluée, la mobilité est à rapprocher du coefficient de diffusion  $D$  selon [32] :

$$M = \frac{D}{RT} \quad \text{Eq. 18}$$

L'incrément de concentration dans le joint de grain est obtenu ainsi :

$$\frac{dC}{dt} = -2 \times \frac{J_{\text{joint} \rightarrow m_1}}{e_{\text{joint}}} \quad \text{Eq. 19}$$



$e_{\text{joint}}$  : épaisseur du joint de grain

Pour ce qui est de la diffusion à l'intérieur du grain, les flux de matière puis les incréments de concentration entre les mailles sont calculés classiquement selon les équations de Fick ci-dessous :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq. 20}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 21}$$

La concentration en soufre de chaque maille est ainsi calculée pour chaque pas de temps.

Initialisation :					
Géométrie	<div>Joint</div> <div></div>	m1	m2	...	mn
Profil de concentration initial	$C_{\text{joint}}^0$	$C_{\text{vol}}$	$C_{\text{vol}}$	...	$C_{\text{vol}}$
<b>pour t-1 → t , calcul pour chaque maille :</b>					
Différence de potentiel chimique		$dg_{\text{joint} \rightarrow m1}^t$			
Flux de matière		$J_{\text{joint} \rightarrow m1}^t$	$J_{m1 \rightarrow m2}^t$	...	$J_{m(n-1) \rightarrow mn}^t$
		<i>(Equation de Fick « classique »)</i>			
Incrément de concentration		$dC_{\text{joint} \rightarrow m1}^t$	$dC_{m1 \rightarrow m2}^t$	...	$dC_{m(n-1) \rightarrow mn}^t$
Concentration : initiale – vers la suivante + depuis la précédente	$C_{\text{joint}}^{t-1}$ $+ 2dC_{\text{joint} \rightarrow m1}^t$	$C_{m1}^{t-1}$ $- dC_{m1 \rightarrow m2}^t$ $+ dC_{\text{joint} \rightarrow m1}^t$	$C_{m2}^{t-1}$ $- dC_{m2 \rightarrow m3}^t$ $+ dC_{m1 \rightarrow m2}^t$	...	$C_{mn}^{t-1}$ $+ 2dC_{m(n-1) \rightarrow mn}^t$

**Figure 10 : Schématisation de la modélisation de la ségrégation interfaciale par la méthode des différences finies selon le modèle de Darken - du Plessis**



Application à notre étude

Les paramètres utilisés sont résumés dans le Tableau 2 et le résultat est tracé sur la Figure 11.

Température :	550°C = 823 K	
Nombre de mailles / d'équations $n$ :	400	
Type de plan du joint de grain utilisé pour la simulation :	(111)	
Epaisseur du joint de grain :	$d_{111} = 2,03 \text{ \AA}$	
Longueur de l'"échantillon" (1/2-grain) $L$ :	$1,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ (basé sur une taille de grain moyenne de $260 \text{ \mu m}$ )	
Concentration volumique initiale en soufre $C_{\text{vol}}$ :	9,9 ppm atomiques = $9,9 \cdot 10^{-6}$	
Concentration initiale du joint en soufre $C_{\text{joint}}^0$ :	Env. $15 \text{ ng.cm}^{-2} = 14 \text{ \% d'un plan (111)}$	
Coefficient d'hétérodiffusion :	$D_0 = 1,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $Q = 218\,600 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $D = D_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) = 1,864 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[29]
Concentration maximale de soufre dans le joint de grain :	$63,6 \text{ ng.cm}^{-2} = 64 \text{ \% d'un plan (111)}$	
Enthalpie libre de ségrégation :	$98\,000 \text{ J.mol}^{-1}$	[28]

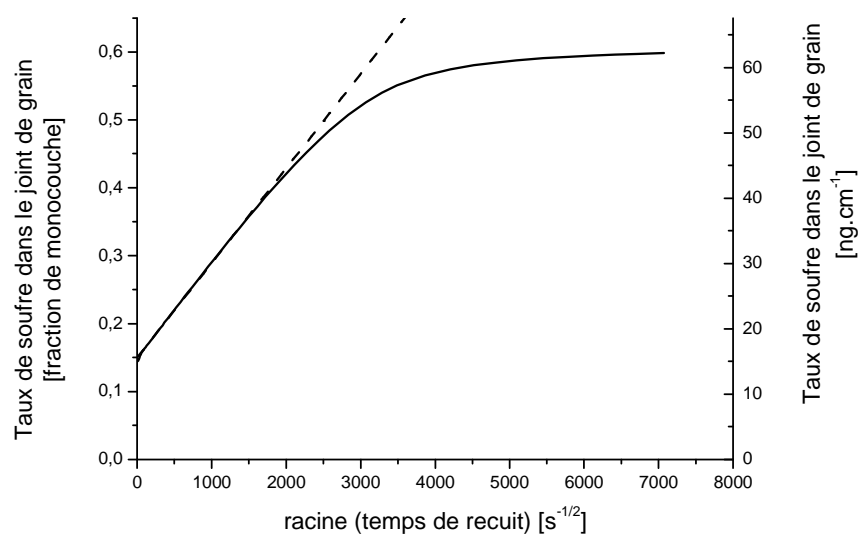
**Tableau 2 : Paramètres utilisés pour la modélisation de la cinétique de ségrégation du soufre dans le nickel selon la méthode de Darken - du Plessis**

Certaines données sont fonction du matériau : taille de grain, concentration en soufre, taux de soufre dans le joint de grain à l'état initial et à saturation. Les valeurs indiquées dans cet exemple sont celles propres au matériau de cette étude et leur origine sera détaillée plus loin.

La température a été fixée à 550°C comme cela a été le cas pour une grande partie des expérimentations.

En accord avec les résultats présentés plus loin dans ce document, nous considérons que le joint de grain a la structure d'un plan (111). Cela correspond donc à une épaisseur de joint de grain de 2,03 Å.

La Figure 11 montre le résultat obtenu pour un recuit de notre matériau durant 500 jours à 550°C avec le taux de soufre dans le joint de grain en ordonnée et la racine carrée de la durée de recuit en abscisse.



**Figure 11 : Taux de soufre dans le joint de grain en fonction du temps de recuit à 550°C dans notre matériau selon une modélisation de Darken - du Plessis (en trait plein) et comparaison avec la loi simplifiée de Mc Lean (en pointillés)**

### 1.3. La ségrégation hors d'équilibre

La ségrégation présentée précédemment est dite « d'équilibre » car nous avons considéré que les matériaux sont à l'équilibre thermodynamique, s'agissant de leur microstructure, et que les seules forces motrices susceptibles de les faire évoluer sont celles de la ségrégation. Cependant, les matériaux réels sont fréquemment hors d'équilibre, du fait de leur histoire thermo-mécanique susceptible d'augmenter les densités de défauts réticulaires.

Cet état distinct des prévisions de la thermodynamique peut engendrer des ségrégations interfaciales dont les lois sont différentes de celles de la ségrégation d'équilibre. Nous allons passer en revue les phénomènes connus de ségrégation hors d'équilibre, en nous attachant

particulièrement à décrire ceux résultant de la déformation plastique, chacun étant rattaché à une irrégularité du réseau cristallin : joint de grain, dislocation, lacune.

### 1.3.1. Joints de grains : ségrégation en cours de recristallisation

Au cours de la recristallisation, des joints séparant les grains recristallisés et la matrice écrouie se déplacent et balayent toute la matière déformée. Lors de ces déplacements, les joints peuvent retenir certains solutés à forte interaction attractive sous forme de nuages ou d'atmosphères qui suivent le joint dans son déplacement. C'est ce qu'on appelle le trainage des impuretés par les joints de grains [38, 39]. Ceci s'applique notamment au soufre dans le nickel, comme étudié par Le Gall et al. dans le cas de la recristallisation lors d'un recuit [40, 41] ou de recristallisation dynamique [42].

Nous allons étudier des échantillons déformés en température, la recristallisation dynamique est donc susceptible d'apparaître dans notre matériau. Celle-ci pouvant entraîner, comme nous venons de le voir, une ségrégation accélérée des impuretés, nous éviterons ce phénomène dans nos essais car il pourrait masquer celui que nous cherchons à identifier. La recristallisation est un phénomène déclenché par une densité de dislocations et une température suffisante, nous limiterons donc aux « faibles » déformations dans notre étude.

### 1.3.2. Dislocations : traînage et courts circuits de diffusion

Les dislocations, de par leur structure, sont des sites potentiels de meilleure accommodation dimensionnelle pour les atomes de soluté : un atome d'impureté situé dans une dislocation déformera moins le réseau que lorsqu'il est dans le volume. Par conséquent, les impuretés tendent à venir se répartir le long des lignes de dislocation, sous forme d'atmosphères. Ce phénomène a été proposé par Cottrell et Bilby en 1949 [43] et est connu depuis sous le nom d'atmosphères de Cottrell.

En cours de déformation, les dislocations se déplacent. Les solutés se répartissant préférentiellement le long des dislocations, leurs déplacements tendront à suivre celui de la dislocation la plus proche. Si leur mobilité est suffisante au regard de la vitesse de déplacement de cette dernière, autrement dit si la température est suffisamment élevée, ils la suivront comme « épinglés ». C'est ce qu'on appelle le trainage des impuretés par les dislocations [40]. Ce phénomène peut potentiellement accélérer le transport des impuretés vers les joints de grains puisque ceux-ci constituent des puits de dislocations.

Il convient cependant de noter que seules les dislocations créées à la périphérie des grains pourront atteindre le joint au cours de la déformation plastique du métal. La grande majorité des dislocations créées en volume vont interagir entre elles, s'enchevêtrer et finalement se stabiliser à l'intérieur des grains en s'agglomérant sous formes de parois. Il est donc très peu probable que le traînage par les dislocations constitue un moyen de transport significatif à l'échelle d'un grain de métal.

Les parois évoquées plus haut « maillent » la matière, formant ce qu'on appelle des « cellules de dislocations » [7, 41, 44] (se référer au paragraphe 1.1.1). La structure des parois de dislocations étant « proche » de celle des joints de grains, on peut supposer que la vitesse de diffusion des impuretés le long des parois sera proche de celle le long des joints, soit beaucoup plus importante que dans le grain lui-même. Ces parois de dislocations agiraient alors comme des courts circuits de diffusion, permettant aux impuretés de diffuser plus rapidement vers les joints de grains.

Il y a, à l'heure actuelle, peu de données concernant le rôle des dislocations dans la cinétique de ségrégation interfaciale. On citera cependant l'article de Christien et al. [44]. Les auteurs ont étudié la cinétique à 300°C de la ségrégation superficielle du soufre dans du nickel déformé à froid. Le modèle développé considère, au cours du recuit, la formation et l'affinement de parois de dislocations qui agissent ensuite comme des courts-circuits de diffusion.

### 1.3.3. Rôle des lacunes dans la diffusion hors d'équilibre

La présence de lacunes dans le matériau a deux effets distincts sur la diffusion des impuretés qu'il contient. Premièrement, comme il a été vu dans le paragraphe 1.1.2.4, le coefficient de diffusion d'un soluté substitutionnel, tel que le soufre, est proportionnel à la concentration en lacunes à une température donnée. Par conséquent, une concentration plus élevée en lacunes, provoquée par une trempe, une irradiation ou une déformation, conduira à une vitesse de diffusion accrue du soluté, et donc à une cinétique de ségrégation accélérée si celle-ci est thermodynamiquement possible.

Par ailleurs, lorsqu'il existe une interaction attractive entre lacunes et impuretés, elles tendent à se déplacer ensemble. Ceci a été étudié notamment par Aust [45, 46] puis Anthony [47] sur des échantillons trempés puis revenus. Ils ont observé, par microdureté, un durcissement des zones adjacentes aux joints de grains après le revenu. Ils ont attribué ce phénomène au « traînage » des impuretés par les lacunes. Celles-ci se déplacent sous forme de complexes

lacune-soluté jusqu'à s'éliminer sur les puits que constituent les joints de grains. Cela provoque une concentration accrue de solutés à proximité des joints de grain, indépendamment de toute force motrice de ségrégation intergranulaire. La zone d'enrichissement en soluté à proximité du joint peut être de plusieurs micromètres, suivant les systèmes [45-47].

Ce modèle a été affiné par la suite par Faulkner [48, 49] dans le cas d'un métal soumis à un refroidissement continu depuis une température élevée (typiquement  $0,8 T_f$ ). Il a ajouté au flux de diffusion de complexes lacunes-soluté vers l'interface la prise en compte d'un flux d'hétérodiffusion de l'impureté en sens inverse. L'origine de ce dernier est le gradient de concentration formé au voisinage de l'interface. Les profils de concentration calculés à partir de ce modèle cinétique font apparaître l'accumulation de l'impureté à proximité de l'interface mais aussi un appauvrissement en impuretés au-dessous de la concentration nominale dans les zones encadrant la région enrichie.

Ce mécanisme de trainage du soluté par les lacunes est fondé sur l'existence d'un gradient de concentration en lacunes à l'échelle du grain, c'est-à-dire sur plusieurs dizaines ou centaines de micromètres, entre le centre du grain et le joint de grain. On rencontre cette situation dans les cas où les joints de grains sont les seuls puits de lacunes, par exemple dans certains métaux trempés ou en cours de refroidissement, contenant des lacunes en sursaturation. En revanche, dans un métal en cours de déformation plastique, il existe certes une surconcentration de lacunes, mais celles-ci s'éliminent en majorité sur les lignes de dislocations, c'est-à-dire à l'intérieur des grains. En conséquence, il n'existe pas de gradient de concentration en lacunes à l'échelle du grain et le flux de lacunes vers les joints de grains est extrêmement faible. Le mécanisme de trainage du soluté par les lacunes vers les joints de grains est donc hautement improbable dans les métaux en cours de déformation plastique, contrairement à la théorie défendue par Song et. al. [50].

# **Chapitre 2**

## **Matériau de l'étude et techniques expérimentales**

### **2.1. Matériau de l'étude**

La perte de ductilité à chaud, associée à la ségrégation accélérée du soufre en cours de déformation plastique, a été observée entre autres sur des alliages fer-nickel, mais elle existe plus globalement pour tous les alliages de nickel.

Dans cette étude, nous avons choisi de travailler sur un matériau « modèle ». Notre choix s'est porté sur du nickel pur contenant quelques ppm (parties par million) de soufre.

La première raison de ce choix est que notre équipe a une longue expérience de ce système. Nous savons en particulier que le soufre est le seul élément à ségréger aux joints de grains. Les caractéristiques du système nickel-soufre tels que le coefficient de diffusion du soufre et sa solubilité sont assez bien connus.

De plus, les paramètres thermodynamiques de la ségrégation du soufre dans le nickel ont fait l'objet de plusieurs études rapportées dans la littérature ainsi que nous le détaillerons. Elles pourront servir de base de comparaison aux données obtenues au cours de ce travail.

Troisièmement, les joints de grains du nickel sont fortement fragilisés par le soufre. Cela permet l'analyse chimique des joints de grains sur des échantillons rompus par des techniques de surface telles que la spectroscopie Auger.

Enfin, la concentration en soufre très faible (environ 5 ppm) permet, comme nous le verrons plus loin, la mesure de la ségrégation intergranulaire par analyse par dispersion de longueur

d'onde de rayons X, selon une technique développée par notre équipe, moins lourde et plus rapide que la spectroscopie Auger.

### 2.1.1. Le système nickel - soufre

Le Tableau 3 ci-dessous résume les différentes valeurs propres au système nickel – soufre qui interviennent dans la suite de ce travail.

<i>Système cristallin :</i>	<i>Cubique faces centrées (cfc)</i>
<i>Paramètre de maille :</i>	$a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA} = 3,52 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
<i>Masses molaires</i>	$\mathcal{M}_{Ni} = 58,59 \text{ g.mol}^{-1}$
	$\mathcal{M}_S = 32,06 \text{ g.mol}^{-1}$
<i>Masse volumique :</i>	$8,8 \text{ g.cm}^{-3}$
<i>Module de cisaillement :</i>	A $20^\circ\text{C}$ : $\mu_0 = 70 \cdot 10^9 \text{ Pa}$
<i>Variation du module de cisaillement avec la température :</i>	$\Delta\mu = -3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
<i>Coefficient de Poisson :</i>	$\eta = 0,3$
<i>Vecteur de Burger :</i>	$b = a \frac{\sqrt{2}}{2} = 2,49 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

**Tableau 3 : Paramètres physiques propres au système nickel - soufre**

La solubilité du soufre dans le nickel a été étudiée dans des monocristaux de nickel pur [51] et dans des polycristaux [52]. La Figure 12 représente le diagramme d'équilibre Ni-S, pour des concentrations en soufre comprises entre 1 et 1000 ppm massiques. Nos expériences ont été majoritairement conduites à 450 et 550°C. Nous ne disposons pas directement de la limite de solubilité à ces températures là, mais une extrapolation raisonnable nous permet de penser qu'elle est supérieure dans tous les cas à la concentration nominale en soufre de notre matériau qui est de 5,4 ppm massiques. On peut donc admettre que le soufre dans notre étude sera toujours en solution.

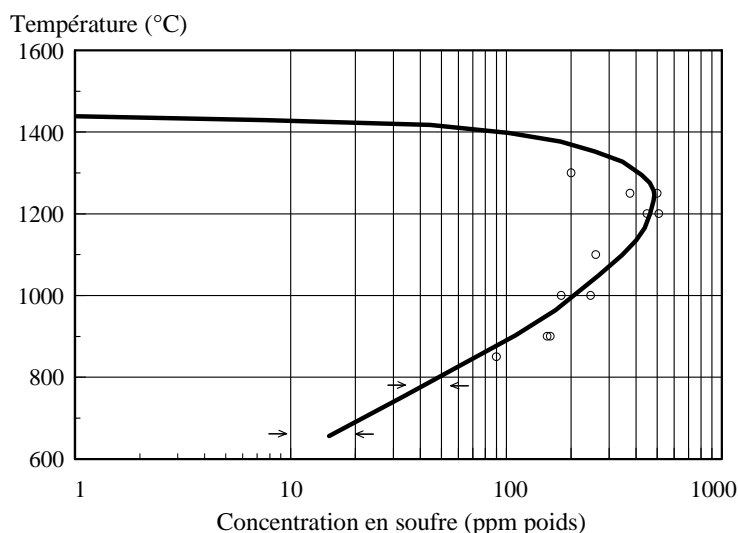


Figure 12 : Diagramme d'équilibre du système nickel-soufre (d'après [52])

### 2.1.2. Elaboration et composition chimique

Le matériau utilisé a été coulé et mis en forme spécialement pour cette étude par le centre de recherche d'Aperam Alloys Imphy. Les paramètres de sa conception ont été optimisés par nos soins afin de s'affranchir de tout phénomène pouvant intervenir en parallèle de l'objet des travaux :

- très faible taux de soufre : pas de précipités ;
- taille de grain uniforme ;
- entièrement recristallisé ;
- tout le soufre en solution dans les grains (pas ou peu de ségrégation à l'état initial).

La concentration de soufre visée est de 5 ppm massiques. Elle est obtenue par additions contrôlées de sulfure de nickel NiS au métal liquide. Après coulée, le métal a été réchauffé à 1200°C avant d'être laminé à chaud, passant son épaisseur de 36 à 6 mm. Il a ensuite été laminé à froid, jusqu'à atteindre une épaisseur de 3 mm. Il a enfin subi un traitement de recristallisation de 30 minutes à environ 900°C sous argon. A l'état de livraison, le métal se présente sous la forme de quatre bandes de 3 mm d'épaisseur, 40 mm de large et 600 mm de long ce qui représente environ 2,5 kg de matière.

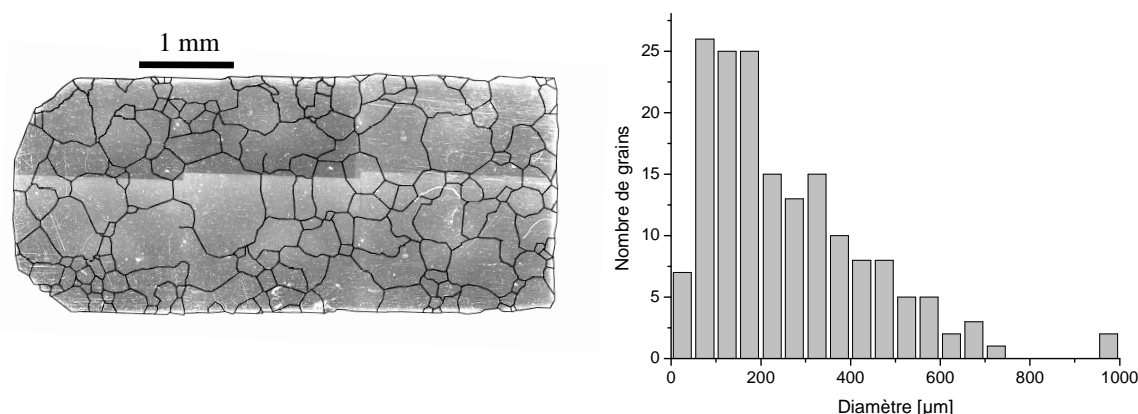
Le métal livré a été analysé par GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry ou spectrométrie de masse à décharge lumineuse), à ce jour une des techniques les plus fiables pour doser des concentrations inférieures à 10 ppm. Le résultat est une **concentration en soufre de 5,4 ppm massiques** soit 9,9 ppm atomiques. La composition globale du matériau figure sur le Tableau 4.



Elément	C	N	O	Al	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Nb	Mo
Concentration [ppm mass.]	≈25	≈1.1	≤24	1	56	<b>5.4</b>	4.8	3.0	79	matrice	23	1.2	13

**Tableau 4 : Concentration des principaux éléments présents dans le matériau de l'étude**

La micrographie effectuée sur le matériau (voir Figure 13) a permis de déterminer une taille de grain de **260  $\mu\text{m}$**  avec un écart-type de 180  $\mu\text{m}$ .



**Figure 13 : Micrographie du matériau de l'étude et répartition des grains selon leur taille**

### 2.1.3. Recuit préalable de déségrégation

Des échantillons du matériau à l'état de livraison ont été rompus à la température de l'azote liquide. Les faciès obtenus montraient quelques facettes intergranulaires. Or, il est estimé que c'est environ à partir d'un taux de 15% atomique de soufre dans le joint de grain que celui-ci devient moins résistant que le grain lui-même [53]. Il est donc nécessaire, afin d'abaisser le taux de soufre ségrégué dans le matériau brut, de prévoir un recuit de déségrégation sur tous nos échantillons. Il permettra également d'obtenir un état initial mieux connu et reproductible.

Les paramètres optimums de ce recuit sont un compromis entre une température suffisamment haute pour diminuer la ségrégation du soufre (voir la Figure 9 de la page 19) et le maintien d'une taille de grain raisonnable. Afin d'éviter l'oxydation du nickel et l'évaporation du soufre, tous les traitements thermiques sont réalisés en ampoules de quartz scellées sous vide.

Plusieurs essais ont permis de valider un recuit de 30 minutes à 900 ou 950°C, celui-ci permettant d'obtenir une rupture entièrement ductile transgranulaire à la température de l'azote liquide.

L'aspect transgranulaire de la rupture ne nous permet pas de conclure à une déségrégation totale mais nous indique tout de même que nous avons une concentration en soufre dans le joint inférieure à 15% atomiques [53] soit environ  $15 \text{ ng.cm}^{-2}$ , selon la méthode de conversion détaillée au paragraphe 1.2.2. Cette valeur est cependant faible au regard des quantités de soufre intergranulaire mesurées par la suite sur des échantillons ayant subi des recuits ou des déformations à chaud et cela semble constituer donc un état initial tout à fait satisfaisant.

Un recuit préalable de 30 minutes à 900 ou 950°C a donc été effectué sur chacun des échantillons étudiés au cours de ce travail.

## 2.2. Conditions de ségrégation

### 2.2.1. Recuits de ségrégation d'équilibre

La ségrégation d'équilibre est obtenue par simple recuit isotherme, à des températures comprises entre 550°C et 950°C. Les échantillons ont été placés dans des ampoules de quartz sous vide avant chaque recuit afin d'éviter l'oxydation du nickel, comme il est représenté sur la Figure 14. Ce traitement a été suivi d'un refroidissement de l'ampoule à l'air.

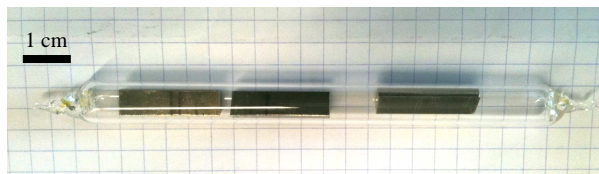
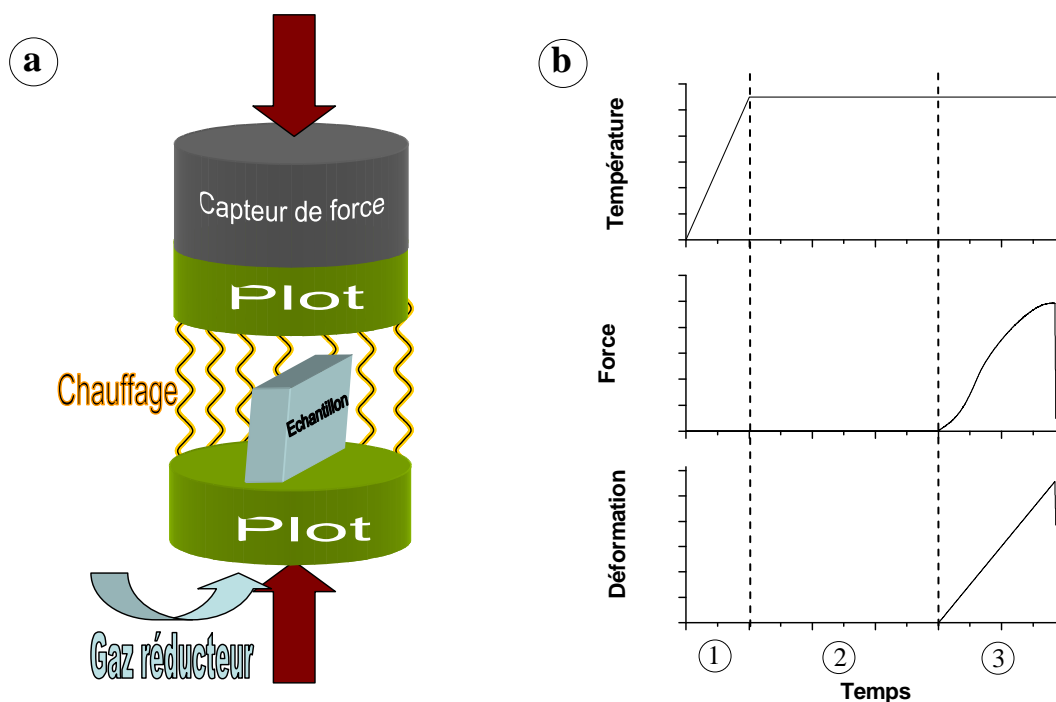


Figure 14 : Echantillons de nickel scellés dans une ampoule de quartz sous vide avant d'être recuits

### 2.2.2. Compression à chaud

#### 2.2.2.1. Matériel et protocole

La déformation à chaud du nickel a été obtenue par compression. La Figure 15 ci-dessous représente le montage utilisé. Un échantillon de 6 x 22 x 3 mm est usiné et ses dimensions sont mesurées avec une précision de 0,02 mm. Il est ensuite placé entre les plots de stellite (en vert sur le schéma) de la machine de compression. Un four à image, contrôlé grâce à un thermocouple placé dans le plot de stellite supérieur, entoure le montage. La gamme de température permise par le four est comprise entre l'ambiante et 1000°C. L'intérieur du four est soumis à un balayage gazeux (95% argon et 5% hydrogène), permettant de protéger l'échantillon comme les plots de compression de l'oxydation.



**Figure 15 : Schématisation de la déformation à chaud les échantillons de nickel. (a) Montage utilisé (b) Déroulement de la déformation**

Le protocole de compression à chaud est automatisé, assurant ainsi sa reproductibilité, et comprend cinq étapes comme suit :

- Mise en contact des plots avec l'échantillon permettant un meilleur contact thermique et déclenchement du chauffage ;
- Lors de la montée en température, maintien d'une force de 20 N pour assurer le contact thermique mais sans déformer l'échantillon (15 à 20 min) (1) ;
- Maintien du contact lors de la stabilisation thermique (fixé à 50 min) (2) ;
- Compression à une vitesse et jusqu'à un taux de compression final imposés (1 à 30 min) (3);
- Remontée rapide du mors permettant à l'utilisateur de tremper l'échantillon à l'air.

Tout au long de ce programme, le logiciel enregistre la force mesurée par le capteur, sa position et la température ainsi qu'il est représenté sur la droite de la Figure 15

A la fin de l'essai, les dimensions de l'échantillon sont à nouveau mesurées au pied à coulisse afin de calculer la déformation réelle  $\varepsilon$  selon :

$$\varepsilon = -\ln\left(\frac{h_f}{h_0}\right) \quad \text{Eq. 22}$$

$h_f$  Hauteur finale de l'échantillon

$h_0$  Hauteur initiale de l'échantillon

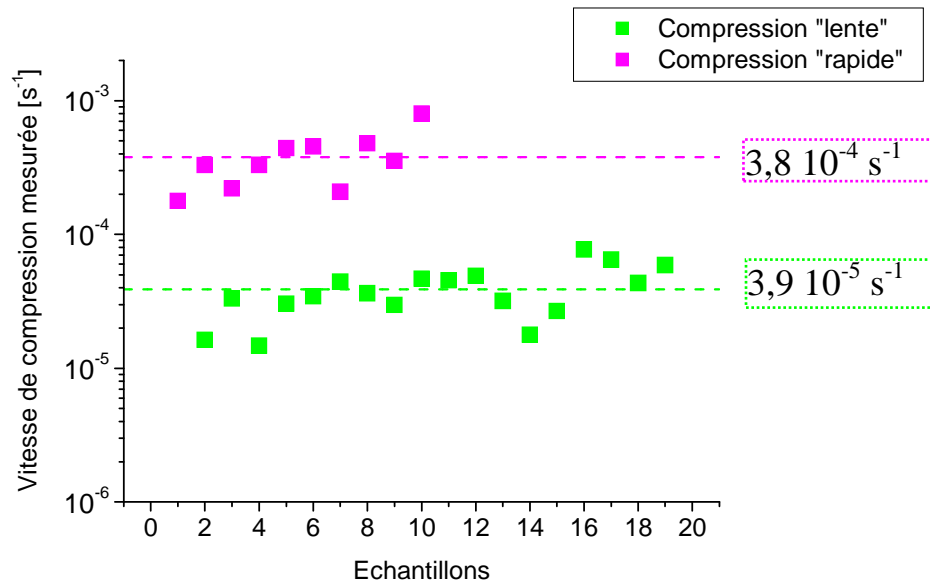
Le matériau obtenu peut désormais être analysé. Nous allons en quantifier la ségrégation du soufre et ainsi étudier le mécanisme de ségrégation accélérée en cours de déformation plastique.

#### 2.2.2.2. Vitesse réelle de compression

La seule vitesse que l'on maîtrise est celle de la descente de la traverse de la machine de traction utilisée. Cependant, l'amplitude de son déplacement comprend la déformation de l'échantillon mais également celle des mors, du capteur,... La vitesse réelle de déformation de l'échantillon est donc plus faible que celle que l'on impose à la traverse.

La vitesse de déplacement réelle peut être calculée *a posteriori* en divisant la déformation mesurée sur l'éprouvette par la durée de la compression. Il arrive que des essais ayant pourtant été réalisés avec la même vitesse imposée subissent en réalité des vitesses de déformation différentes, la rigidité du système n'était pas toujours la même à chaque installation du montage de compression.

Dans notre étude, nous avons étudié deux vitesses de déformation distinctes, la seconde étant dix fois plus importante que la première. Elles correspondent à des valeurs de déplacement de la traverse de 0,036 et 0,36 mm par minute respectivement. La Figure 16 ci-dessous représente les valeurs de vitesses réelles mesurées *a posteriori* sur chacun des échantillons comprimés à 550°C qui seront utilisés par la suite. La moyenne a été calculée pour chaque population et est représentée en pointillés sur le graphique.



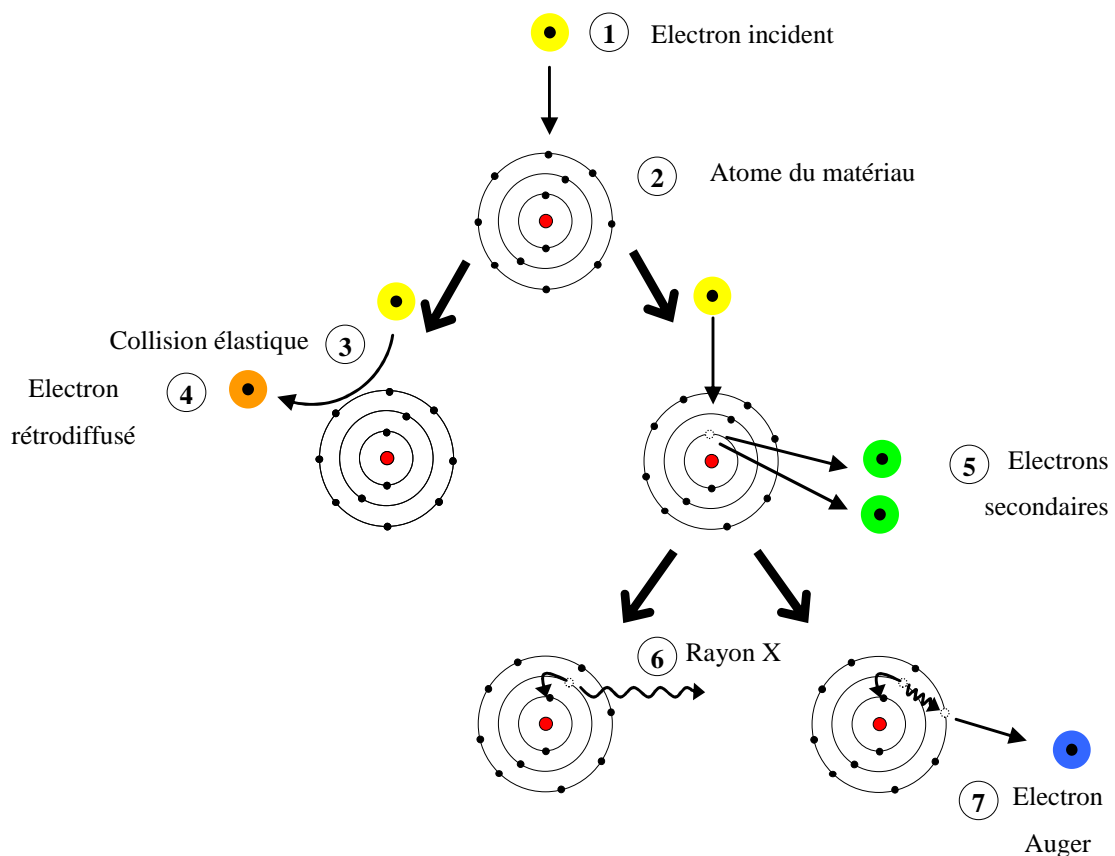
**Figure 16 : Représentation des vitesses réelles de compression des échantillons mesurée a posteriori ainsi que de la valeur moyenne (en pointillés)**

La moyenne pour la série « rapide » est  $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et pour la série « lente »  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . On observe que malgré une certaine dispersion des vitesses nous avons bien deux populations distinctes séparées d'un facteur 10. Il est donc tout à fait fondé de simplifier en considérant que nous utilisons là deux vitesses, de  $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

## 2.3. Méthodes d'analyse

### 2.3.1. Interaction électron - matière

Les différents procédés d'analyse que nous allons détailler par la suite impliquent tous l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. Nous commencerons donc par effectuer un rappel sur ces différents types d'interactions avant de détailler l'usage qui en est fait en tant que méthode d'analyse. La Figure 17 sert de support aux descriptions qui suivent.



**Figure 17 : Schématisation des interactions possibles d'un électron incident avec un atome**

Lorsqu'un électron (1) est envoyé sur un atome (2), il peut subir une collision élastique ou quasi-élastique (3). Il repart alors avec une énergie proche de son énergie incidente, et, le cas échéant, peut ressortir par la surface du matériau : il est alors appelé électron rétrodiffusé (4). Les atomes les plus lourds émettent d'avantages d'électrons rétrodiffusés que ceux de numéro atomique plus faible [54].

Il se peut également que l'électron incident (1) arrache un électron d'une des couches de l'atome rencontré, perdant ainsi de l'énergie. Deux électrons secondaires (5) sont alors émis, l'électron incident et celui de l'atome.

Suite à cela, l'atome est dans un état excité et donc instable. Si l'électron arraché provenait d'une couche interne, un électron d'une couche externe va venir le remplacer. Pour ce faire, il doit perdre de l'énergie. Cette perte d'énergie peut être obtenue de deux façons différentes.

Cela peut se faire sous forme d'un rayonnement X (6) ou photon X. Le photon émis a donc une énergie correspondant exactement à la transition électronique dont il est issu : la longueur d'onde des rayons X émis est donc caractéristique de la nature de l'atome émetteur.

La seconde possibilité pour obtenir cette perte d'énergie est le départ d'un électron d'une couche « externe » : c'est un électron Auger (7). Comme indiqué sur la Figure 17, l'émission d'un électron Auger fait intervenir trois niveaux électroniques. Son énergie est égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie impliqués dans le processus d'excitation et désexcitation, moins celle du niveau auquel est émis l'électron Auger. L'énergie d'un électron Auger est caractéristique de la nature de l'atome qui lui a donné naissance.

## 2.3.2. Imagerie par électrons rétrodiffusés

### 2.3.2.1. Principe

Comme nous venons de le voir, un matériau soumis à un faisceau électronique ré-émet entre autres des électrons rétrodiffusés dont la quantité dépend de la nature chimique de l'élément émetteur. L'usage classique qui en est fait, dans un Microscope Electronique à Balayage, ou MEB, est une image en contraste chimique : le faisceau balaye la surface de l'échantillon et l'intensité de rétrodiffusion est mesurée et représentée en échelle de gris sur une cartographie. Un point clair montrera un endroit de forte émissivité, donc de numéro atomique « élevé », un point sombre correspondra à une zone de numéro atomique moins élevé.

Dans notre cas, l'échantillon est homogène en composition, aucun contraste chimique ne sera donc visible en imagerie d'électrons rétrodiffusés. En revanche, il est possible d'obtenir une image cristallographique. En effet, le rendement de rétrodiffusion dépend également, mais plus faiblement, de l'orientation cristalline. C'est ce qu'on appelle le contraste cristallin ou *channelling contrast*. Ce procédé sera utilisé plus loin pour visualiser les cellules de dislocations. La possibilité d'imager des cellules de dislocations par électrons rétrodiffusés dans un MEB a déjà été démontrée par Gutierrez et. al. [55, 56]

### **2.3.2.2. Matériel utilisé**

Le microscope électronique à balayage utilisé ici est un microscope à effet champ de la marque Carl Zeiss, le Merlin. Cet appareil permet de couvrir une large gamme de tension d'accélération (de 0,02 à 30 kV) et peut délivrer un courant élevé : jusqu'à 440 nA pour une tension de 20 kV. Sa résolution latérale ultime est de 1 nm à 15 kV et de 1,4 nm à 1 kV.

Il est doté de six détecteurs à savoir :

- Deux détecteurs d'électrons secondaires (dont un détecteur « in lens » situé dans la colonne électronique) ;
- Un détecteur d'électrons rétrodiffusés ;
- Un écran de phosphore pour permettre la cartographie par diffraction d'électrons rétrodiffusés ;
- Une sonde d'analyse dispersive en énergie des rayons X (non utilisé dans cette étude) ;
- Un spectromètre pour l'analyse par dispersion de longueur d'onde de rayons X, qui sera présenté plus loin.

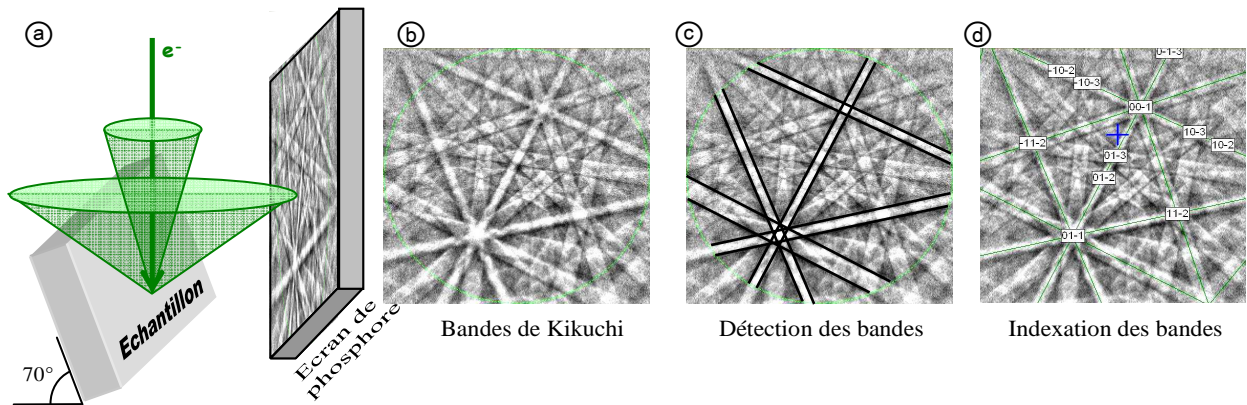
Toutes les analyses nécessitant l'usage d'un microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'aide du Merlin Carl Zeiss.

### **2.3.3. Cartographie par diffraction d'électrons rétrodiffusés ou EBSD**

#### **2.3.3.1. Principe**

Les électrons diffractent sur le réseau cristallin de l'échantillon. La diffraction se fait sur  $360^\circ$  et chaque plan diffractant crée un « cône de diffraction » dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires, comme représenté sur la Figure 18. Il existe donc autant de cônes de diffraction que de familles de plans diffractants. L'espacement entre ces différents cônes est, par l'intermédiaire de la loi de Bragg, relié à la distance entre les plans cristallins et donc aux indices de Miller ( $h\ k\ l$ ). Un écran de phosphore situé à proximité s'illuminera lors des impacts des électrons diffractés, permettant ainsi de visualiser l'intersection entre le plan de l'écran et les cônes de diffraction des électrons.





**Figure 18 : Principe de la diffraction d'électrons rétro-diffusés ou EBSD**

C'est ce principe qui est utilisé dans la diffraction des électrons rétro-diffusés, ou EBSD pour *Electron BackScatter Diffraction*, et représenté sur la Figure 18. L'échantillon est incliné à  $70^\circ$  et un écran de phosphore couplé à une caméra enregistre le cliché de diffraction (a) faisant apparaître les bandes de Kikuchi (b), qui sont les intersections des cônes de diffraction avec l'écran de phosphore. Le traitement informatique permet ensuite de détecter ces bandes (c) puis de déduire de leur position, de leur espacement et de leurs intersections (d) la structure cristalline, les paramètres de maille et l'orientation cristalline. Une cartographie des orientations cristallographiques est obtenue en balayant l'échantillon.

### 2.3.3.2. Matériel utilisé

La caméra est le modèle Nordlys HLK Technology de la marque Oxford Instruments avec une résolution de  $1344 \times 1024$  pixels. L'acquisition et le traitement des données ont été effectués en utilisant la suite de logiciel HKL, également de la société Oxford Instruments.

## 2.3.4. La spectrométrie d'électrons Auger

### 2.3.4.1. Principe

Une surface d'échantillon excitée par un faisceau d'électrons émet des électrons Auger, ainsi que nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2.3.1. Chaque électron Auger émis a une énergie cinétique caractéristique des transitions énergétiques dont il est issu, indépendamment de l'énergie des particules excitatrices incidentes. Ces transitions sont connues et répertoriées. Par conséquent, connaissant l'énergie d'un électron Auger on peut remonter à la nature de l'élément émetteur.

La spectroscopie Auger, ou AES pour *Auger Electron Spectroscopy*, consiste à compter ces électrons et à les trier selon leur énergie. Un pic sur le spectre indique la présence d'un

élément dans l'échantillon, le pic étant d'autant plus intense que la concentration d'atomes de cet élément est importante. Cette technique est donc à la fois qualitative et semi-quantitative ou quantitative.

Les électrons Auger ayant une faible énergie (quelques dizaines ou centaines d'électrons-volts), seuls ceux émis à proximité de la surface peuvent parvenir jusqu'au détecteur : c'est une méthode de caractérisation superficielle, avec une profondeur d'analyse de quelques Angströms à quelques nanomètres, selon l'énergie des transitions étudiées.

Il convient que les électrons Auger ne rencontrent pas d'obstacle dans leur migration et que la surface de l'échantillon ne soit pas polluée en raison de la superficialité de la caractérisation. C'est pourquoi il est nécessaire de travailler sous ultravide:  $\approx 10^{-9}$  à  $10^{-10}$  mBar.

#### **2.3.4.2. Le spectromètre**

Comme nous venons de le voir, l'étude des électrons Auger nécessite l'ultravide. L'appareillage comprend donc des pompes à palette pour atteindre le vide primaire, mais également une pompe turbo-moléculaire, des pompes ioniques ainsi qu'un système de sublimation de titane permettant d'obtenir puis de maintenir l'ultravide à l'intérieur de l'enceinte.

La partie sous vide du spectromètre se divise en trois chambres, séparées par des vannes. La première est un sas d'introduction. La chambre suivante, où l'échantillon peut être transféré à l'aide de "cannes", est la chambre de préparation. C'est ici que l'échantillon sera rompu par traction à froid. Enfin, la troisième enceinte est la chambre d'analyse, où est placé l'échantillon rompu et où sont situés le canon à électrons, le détecteur d'électrons secondaires et le détecteur d'électrons Auger.

On note que la seconde moitié rompue reste dans la chambre de préparation, elle sera retirée lors d'un nettoyage périodique de l'appareil, l'ouverture des chambres étant une opération lourde et évitée autant que possible en raison du risque de pollution et du temps considérable nécessaire à la remise sous vide (plusieurs jours).

Le canon à électrons est un canon à effet champ ou FEG pour *Field emission gun* de la marque York Probe Sources et peut atteindre un courant de 50 nA. L'analyseur d'électrons Auger utilisé est un modèle MAC2 à miroir cylindrique de l'entreprise Riber.

### 2.3.4.3. Rupture de l'échantillon

Notre laboratoire est spécialisé notamment dans l'étude de la ségrégation intergranulaire comme celle qui fait l'objet de ce mémoire. Ce phénomène étant interne au matériau, il est nécessaire d'obtenir une rupture fragile intergranulaire de l'échantillon afin de transformer l'interface, le joint de grain, en surface.

Pour ce faire, le spectromètre présent à l'IMN est muni d'un appareillage de traction (voir la Figure 19) afin d'effectuer les ruptures d'échantillon *in situ* et donc d'éviter tout risque de contamination des faciès. Le caractère intergranulaire de la rupture est favorisé par le refroidissement préalable de l'échantillon. Le circuit d'azote liquide permet de refroidir l'échantillon à une température approximative de  $-110^{\circ}\text{C}$ .

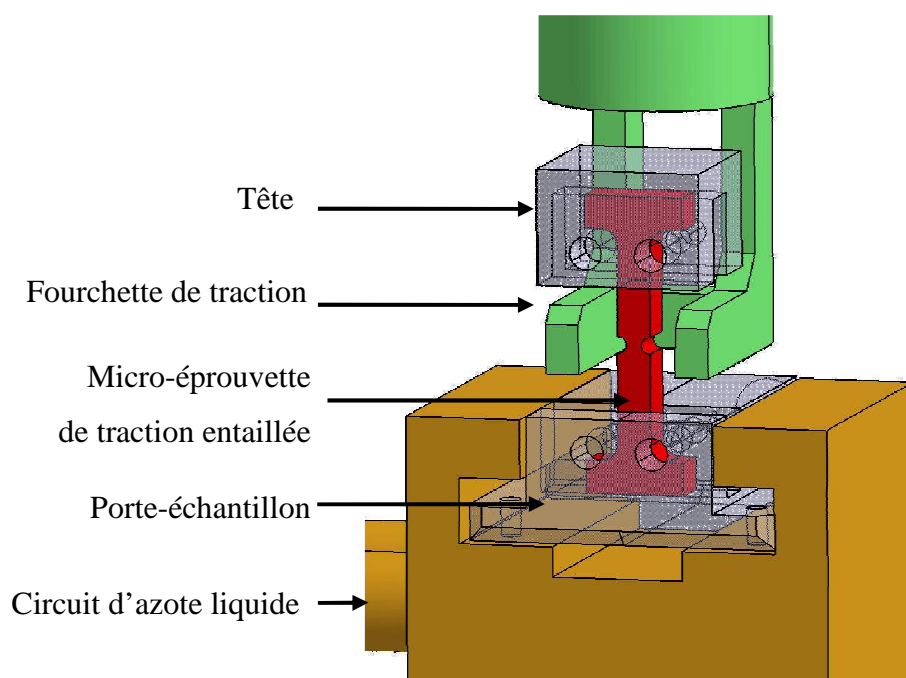
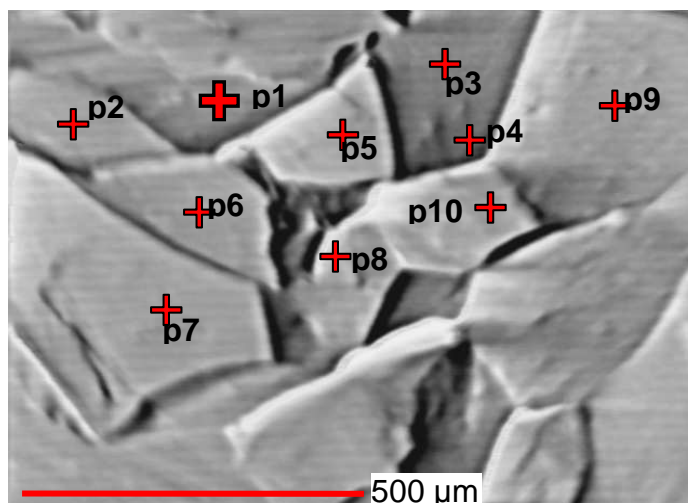


Figure 19 : Schéma de la rupture par traction *in situ* dans le spectromètre Auger

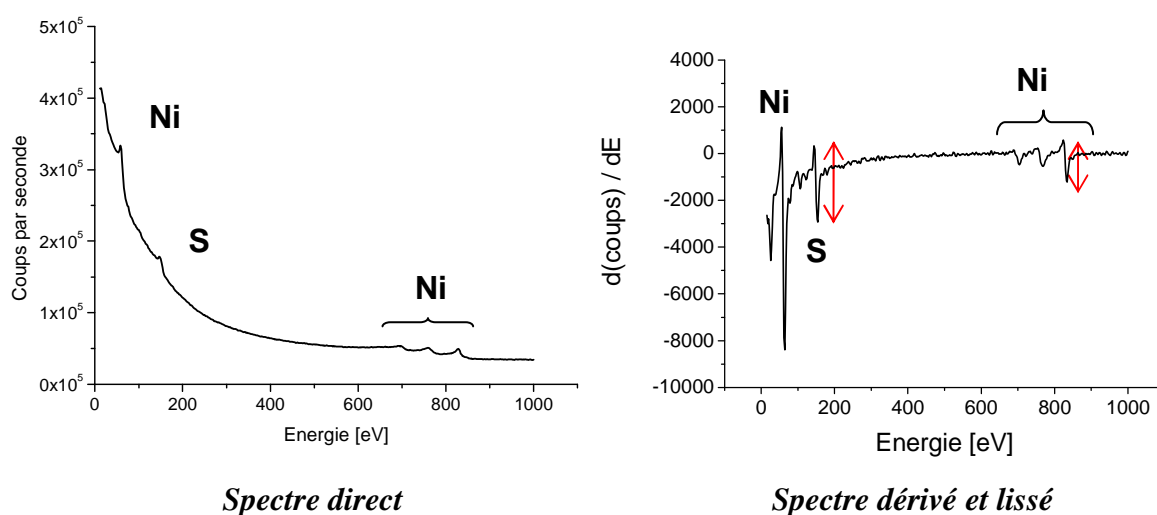
### 2.3.4.4. Méthodologie

Les pics Auger les plus importants du soufre et du nickel étant respectivement situés à des énergies de 152 et 848 eV, les spectres (nombre de coups par seconde par classe d'énergie) sont enregistrés sur une gamme allant de 0 à 1000 eV. Pour chaque échantillon on analyse entre 30 et 40 facettes intergranulaires réparties sur différentes zones de l'échantillon, comme il est visible sur l'exemple de la Figure 20, qui correspond à une zone d'un échantillon comprimé à  $550^{\circ}\text{C}$  à la vitesse de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à un taux de déformation de 6,39%. Nous détaillerons par la suite la quantification effectuée sur le point d'analyse P1.



**Figure 20 :** Image typique de faciès de rupture de nickel analysé en spectrométrie d'électrons Auger. Chaque croix rouge représente un point d'analyse.

Un programme créé par notre équipe de recherche permet de traiter ces spectres. Ce programme dérive les mesures afin de pouvoir mieux identifier les pics, effectue un lissage par moyenne glissante sur trois points pour diminuer le bruit du signal et recherche les pics (voir Figure 21). En plus des pics du nickel et du soufre, on cherche également celui du carbone, à 272 eV, et de l'oxygène, à 510 eV, dont la présence indiquerait que la surface a été polluée et donc que le résultat est faussé.



**Figure 21 :** Exemples de spectres Auger direct (à gauche) et dérivé puis lissé (à droite) correspondant au point P1 de la figure précédente.

On peut noter au passage qu'aucun élément autre que le soufre ou le nickel n'est détecté ici, indiquant bien que seul le soufre est en cause dans le phénomène qui nous intéresse. Il en a été de même pour tous les spectres effectués dans le cadre de cette étude.

La quantification de la ségrégation du soufre est obtenue par la formule de Seah [57] :

$$X_s = \frac{2}{1 - \exp\left(-\frac{a}{\lambda \cos \theta_0}\right)} \frac{H_s / S_s}{H_{Ni} / S_{Ni} + H_s / S_s} \quad \text{Eq. 23}$$

$a$  : épaisseur de la couche ségrégée

$\lambda$  : longueur d'atténuation des électrons Auger dans le nickel

$\theta_0$  : angle d'émission

$H_s - H_{Ni}$  : hauteur du pic de soufre - du nickel mesurée sur le spectre dérivé

$S_s - S_{Ni}$  : facteur de sensibilité du soufre - du nickel mesuré sur un matériau de composition connue

Dans notre cas nous utilisons les valeurs suivantes :

- $a = 0,25 \text{ nm}$
- $\lambda_0 = 0,50 \text{ nm}$  [58]
- $\theta_0 = 45^\circ$  (valeur propre à la géométrie de notre spectromètre)
- $S_s = 13,76$  (valeur mesurée sur un matériau de référence :  $\text{FeS}_2$ )
- $S_{Ni} = 1,53$  (valeur mesurée sur un matériau de référence : Invar FeNi 36%)

Le résultat de cette quantification est une fraction de monocouche de soufre dans le joint de grain, le facteur 2 compensant le fait que le soufre va se répartir aléatoirement entre les deux faciès de rupture.

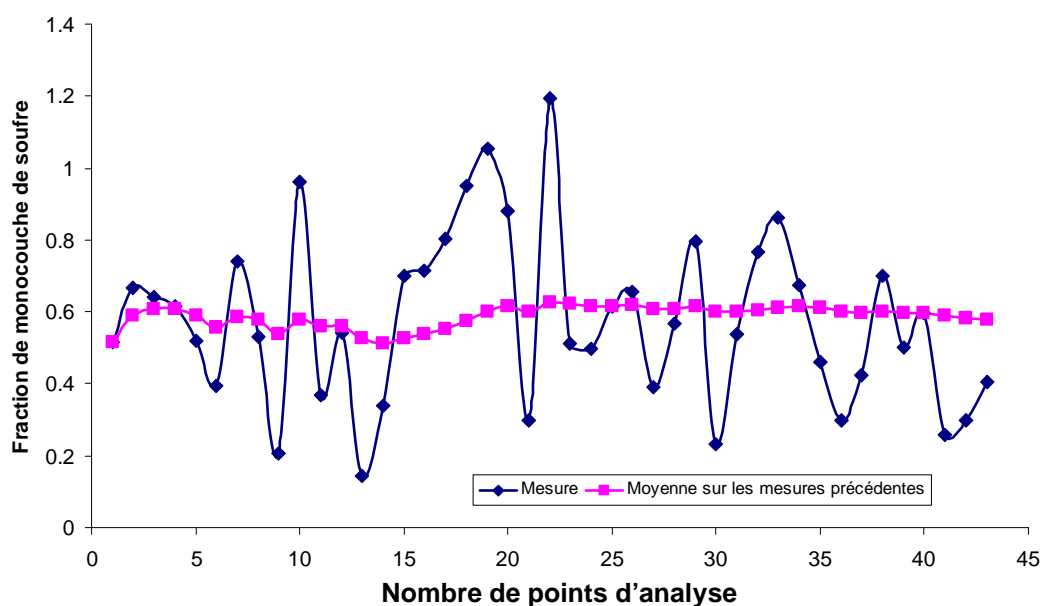
On peut aussi assimiler cette valeur à une « fraction atomique » de soufre dans le joint de grain. Dans notre exemple (Figure 21), dont les détails de la quantification figurent dans le Tableau 5, nous obtenons une concentration en soufre dans le joint de grain de 66,5 % sur le point P1.

	Position du pic [eV]	Amplitude du pic [coups.s <sup>-1</sup> ]	S [coups.s <sup>-1</sup> ]	X [fraction de monocouche]
S	152	3260,5	13,76	0,665
Ni	848	1787,8	1,53	0,335

**Tableau 5 : Exemple de quantification d'un spectre Auger sur les spectres présentés sur la figure précédente (point P1).**

La mesure étant très sensible à la pollution, il convient d'effectuer une vérification manuelle des spectres afin d'éliminer ceux contenant du carbone. Nous n'utiliserons pas non plus les mesures pour lesquelles un trop faible nombre de coups a été mesuré, ce qui arrive pour certaines facettes du fait de leur orientation par rapport au détecteur Auger.

Le résultat retenu et présenté par la suite est la moyenne des quantifications sur les spectres fiables. Sur notre exemple, le résultat est de 49 % de soufre avec un écart-type relatif de 0,40.



**Figure 22 : Quantification de la concentration en soufre sur chacun des points analysés (en bleu) et moyenne progressive (en rose)**

La distribution des résultats sur un même échantillon peut sembler très (trop) large, elle est en partie inhérente à la technique. Cela provient entre autres du fait que comme nous sommes dans le cas d'un faciès de rupture et non d'un échantillon plan, l'orientation de la surface analysée par rapport au faisceau incident n'est pas constante d'une facette à l'autre, ce qui a

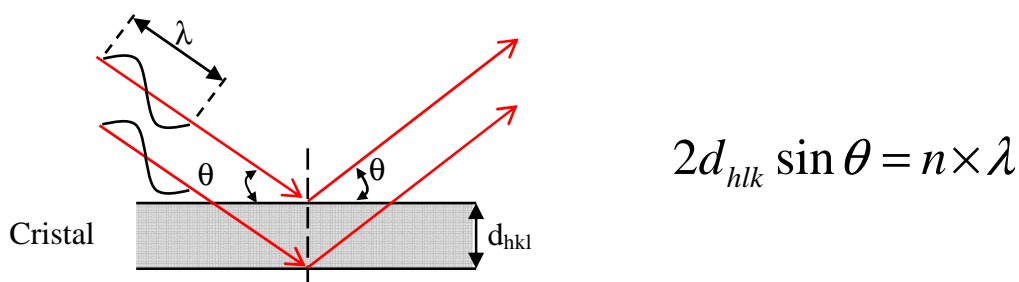
une influence non négligeable sur les résultats [59]. De plus, la ségrégation peut être significativement différente d'un joint de grain à l'autre [60]. Cependant, le grand nombre d'analyses réalisées sur chaque échantillon compense cette dispersion et assure un résultat fiable.

### 2.3.5. L'analyse par dispersion de longueur d'onde de rayons X

La majeure partie des mesures de ségrégation présentées par la suite ont été effectuées par analyse de dispersion de longueur d'onde de rayons X, noté WDX ou WDS pour *Wavelength Dispersive Xray Spectroscopy*. La spectroscopie WDX est ancienne et sert classiquement à de l'analyse chimique en volume (environ  $1\text{ }\mu\text{m}^3$ ). Cependant, son « détournement » pour l'appliquer à la mesure de couches mono-atomiques de ségrégation est très récente et a été développée dans notre laboratoire [61, 62]. Nous avons donc choisi ici de donner une description assez détaillée de cette technique « innovante ».

#### 2.3.5.1. Principe de l'analyse WDX

L'analyse WDX utilise le fait que les rayons X émis par des atomes soumis à un bombardement électronique ont une longueur d'onde fonction de la transition électronique dont ils sont issus. Connaître le spectre de dispersion de longueur d'onde de rayons X émis par un échantillon permet donc de remonter à sa composition chimique.



**Figure 23 : Illustration de la loi de Bragg, utilisée en spectrométrie WDX pour sélectionner une longueur d'onde donnée.**

La diffraction des rayons X émis par l'échantillon sur un cristal permet de sélectionner une longueur d'onde selon la loi de Bragg. En effet, comme il est représenté sur la Figure 23, selon l'angle d'incidence  $\theta$  et la distance interréticulaire du cristal monochromateur utilisé  $d_{hkl}$ , une seule longueur d'onde sera réfléchiée vers le détecteur. La rotation du cristal (voir la Figure 24) permet un balayage en longueurs d'onde. L'utilisation de plusieurs cristaux, donc

de différentes distances interréticulaires, permet de couvrir une plus large gamme de longueurs d'onde. Ainsi, le spectromètre utilisé dans cette étude dispose de six cristaux et peut quantifier des longueurs d'ondes allant de 1,14 à 177 Å.

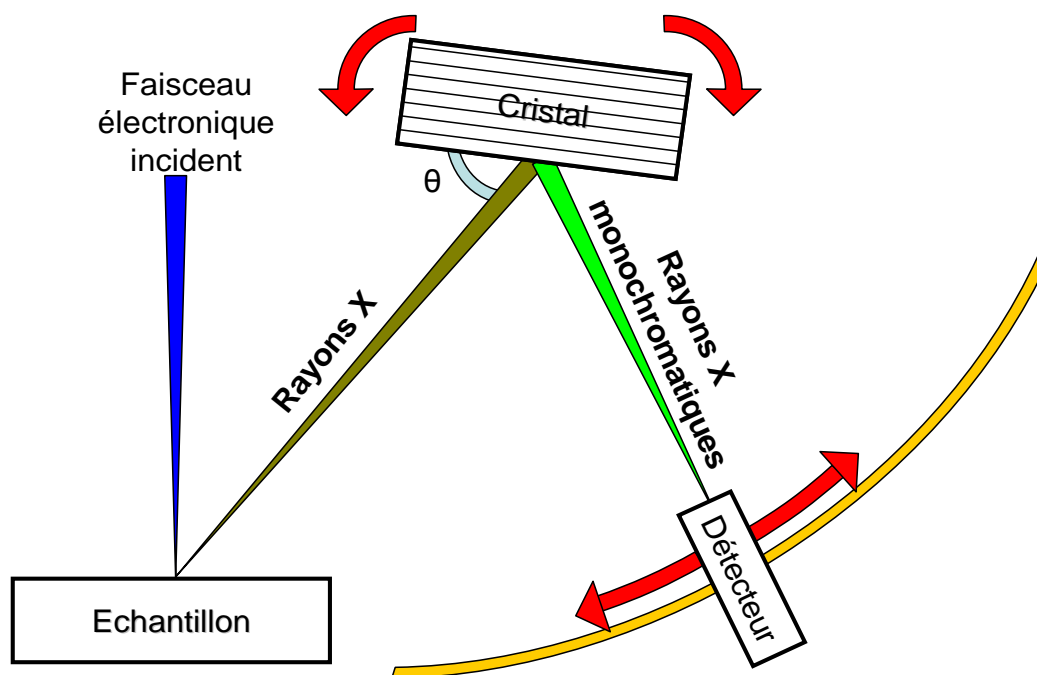


Figure 24 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre d'analyse par dispersion de longueur d'onde de rayons X

### 2.3.5.2. WDX « classique »

La technique d'analyse par longueurs d'onde de rayons X a été développée par un Français, Raymond Castaing, en 1951 lors de ses travaux de thèse [63-65], permettant pour la première fois l'accès à la composition d'un matériau à l'échelle micrométrique.

Plusieurs modèles de quantification ont depuis été mis au point (corrections ZAF, modèles MSG [66, 67], PAP et XPP [68, 69]) pour de l'analyse volumique. Ils étaient tous basés sur l'hypothèse que le volume analysé est homogène en composition. Ces modèles sont couramment utilisés en WDX pour de la microanalyse classique. Dans les années 80 et 90, des modèles pour l'analyse d'échantillons stratifiés (couches minces) ont été proposés [70], permettant la détermination de la composition et de l'épaisseur de couches minces. Un des outils les plus utilisés est le logiciel Stratagem<sup>TM</sup> de la société SAMx [71].

Un des aspects les plus intéressants du WDX est son excellent rapport pic / fond, ce qui en fait une technique très sensible : la limite typique de détection en WDX pour une microanalyse conventionnelle est de l'ordre de la dizaine de ppm (variable selon l'échantillon et les



conditions opératoires). De plus, il a été démontré dans les années 60-70 que le WDS est capable de détecter de très petites quantités de matière déposées ou ségrégées sur un substrat. Plusieurs auteurs ont ainsi pu détecter des fractions de monocouche [72-77]. Par exemple, la limite de détection du WDX pour la quantification d'oxygène dans une couche mince d'oxyde de tantale a été estimée à  $10^{-9}\text{g.cm}^{-2}$  seulement par Sewell et Mitchell en 1971 [74].

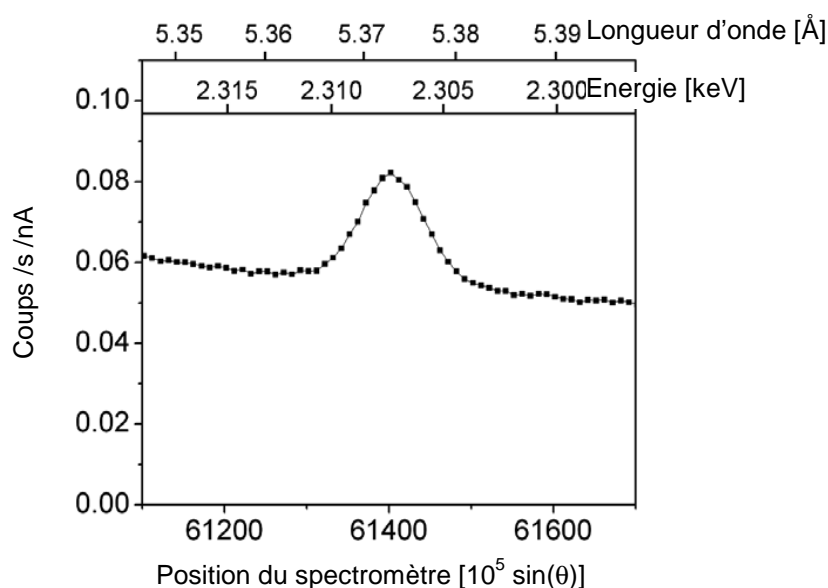
Il est surprenant d'observer que depuis le début des années 70, le WDX est resté quasiment inconnu des métallurgistes travaillant sur la ségrégation superficielle ou intergranulaire. De récents travaux menés au sein de notre équipe ont permis l'application du WDX, une technique d'analyse de volume, à l'analyse de fractions de monocouches en surface.

### **2.3.5.3. Quantification par WDX appliquée à la ségrégation intergranulaire**

Sous l'effet d'un bombardement électronique, un atome émet des rayons X d'une longueur d'onde dépendant de sa nature chimique. On peut donc en déduire que le nombre de photons X reçus par le détecteur pour une certaine longueur d'onde est fonction du nombre d'atomes excités présentant une transition électronique de cette énergie.

En comparant l'intensité d'une raie sur un échantillon avec celle obtenue sur un échantillon de référence de composition connue et en prenant en compte les conditions de mesure, on peut alors remonter à la quantification de l'élément dans l'échantillon.

Dans notre cas les analyses sont réalisées à 20 kV sur la raie  $K\alpha$  du soufre. Celle-ci est représentée sur la Figure 25 pour un échantillon de nickel recouvert d'une monocouche de soufre ségrégée en surface. Précisons que le pic de soufre présenté sur la Figure 25 est dû au soufre ségrégé en surface et non au soufre présent en volume, qui est de 7,2 ppm dans cet exemple [61], comme il est détaillé dans le paragraphe suivant.



**Figure 25 : Raie  $K\alpha$  du soufre mesurée à 20 kV et 400 nA sur un échantillon de nickel recouvert d'une monocouche de soufre ségrégée en surface. Le temps de comptage est de 100 s par point, soit environ 1,5 h pour l'ensemble de ce pic. [61]**

Le cas qui nous intéresse spécifiquement dans cette étude est celui d'une fraction de monocouche de soufre « ségrégée » à la surface d'un substrat de nickel. Comme nous le verrons plus loin, la contribution du soufre contenu dans le volume du matériau (5 ppm massiques) peut, dans la plupart des cas, être considérée comme négligeable par rapport à celle du soufre présent sur la surface. La densité surfacique de soufre (masse de soufre par unité de surface) est alors simplement proportionnelle à l'intensité d'émission.

Nous pouvons utiliser la formule suivante [62, 69] :

$$\mu = 2K \frac{I}{I_{Std}} \quad \text{Eq. 24}$$

$\mu$  : densité surfacique de soufre [ $\text{ng.cm}^{-2}$ ]

$I$  : Intensité de la raie  $K\alpha$  du soufre mesurée sur l'échantillon [ $\text{coups.s}^{-1}.\text{nA}^{-1}$ ]

$I_{Std}$  : Intensité de la raie  $K\alpha$  du soufre mesurée sur un échantillon de référence [ $\text{coups.s}^{-1}.\text{nA}^{-1}$ ]

Comme pour l'analyse des joints de grains par spectrométrie Auger, l'analyse s'effectue sur un faciès de rupture. La surface analysée contient donc statistiquement la moitié du soufre qui

était initialement contenu dans le joint de grain. Ceci est pris en compte sur nos résultats par le facteur 2 de l'équation de quantification (Eq. 24).

Le paramètre K dépend de la raie d'analyse choisie, de la nature de la matrice, de l'échantillon de référence utilisé ainsi que de la tension du faisceau. Dans notre étude il s'agit respectivement de la raie  $K\alpha$  du soufre, du nickel, du sulfure de fer  $FeS_2$  et d'une tension de 20 kV. Le facteur K peut alors être déterminé en utilisant un modèle «  $\phi(\rho z)$  » [78]. Le calcul détaillé peut être trouvé dans les travaux publiés par Novakowski et al. [62] avec pour résultat :

$$K = 256,1 \cdot 10^9 \text{ ng.cm}^{-2} \quad \text{Eq. 25}$$

#### 2.3.5.4. Contribution du soufre contenu en volume

La contribution du soufre contenu dans le volume à la quantification du soufre ségrégré par la méthode WDX a été étudiée par Nowakowski et al. [62] sur le même matériau que celui utilisé au cours de notre travail.

L'intensité de la raie  $K\alpha$  du soufre en WDX peut s'écrire :

$$I = \int_{\rho z=0}^{\infty} X(\rho z) \xi(\rho z) d\rho z \quad \text{Eq. 26}$$

$I$  : Intensité de la raie

$z$  : Profondeur [cm]

$\rho$  : Densité [ $\text{ng.cm}^{-3}$ ]

$\rho z$  : Densité surfacique = masse par unité de surface d'une épaisseur  $z$  de matériau [ $\text{ng.cm}^{-2}$ ]

$X(\rho z)$  : Fraction massique de soufre dans le matériau

$\xi(\rho z)$  : Fonction sans dimension décrivant la distribution de l'intensité de la raie  $K\alpha$  du soufre en fonction de la profondeur pour un faisceau de 20 kV

L'influence du soufre contenu dans le volume peut être calculée en considérant un échantillon de nickel contenant 5,4 ppm massiques de soufre dans le volume et aucun soufre en surface. Nous obtenons alors le rapport entre les intensités de raies  $K\alpha$  du soufre mesurées sur un tel matériau et sur un matériau « standard » de référence  $FeS_2$  :

$$\frac{I}{I_{std}} = \frac{X_S \int_{\rho z=0}^{\infty} \xi(\rho z) d\rho z}{X_{S std} \int_{\rho z=0}^{\infty} \xi_{std}(\rho z) d\rho z} \quad \text{Eq. 27}$$

$X_S$  : Concentration en soufre dans le volume de l'échantillon ( $5,4 \cdot 10^{-6}$ )

$X_{S std}$  : Concentration en soufre dans le volume du standard  $FeS_2$  (0,534)

Les courbes  $\xi$  et  $\xi_{std}$  sont déterminées en utilisant par exemple l'approche XPP proposée par Pouchou et. al. [79] et qui ne sera pas détaillée ici.

Nous obtenons alors un rapport d'intensité de pic  $I/I_{std} = 7,4 \cdot 10^{-6}$ . En utilisant l'équation de quantification Eq. 24, on peut calculer que ce rapport  $I/I_{std}$  correspondrait à une concentration intergranulaire de soufre de seulement  $3,8 \text{ ng.cm}^{-2}$ . En d'autres termes, la contribution du soufre présent dans le volume du matériau induit potentiellement une légère surestimation de la ségrégation, de l'ordre de  $4 \text{ ng.cm}^{-2}$ .

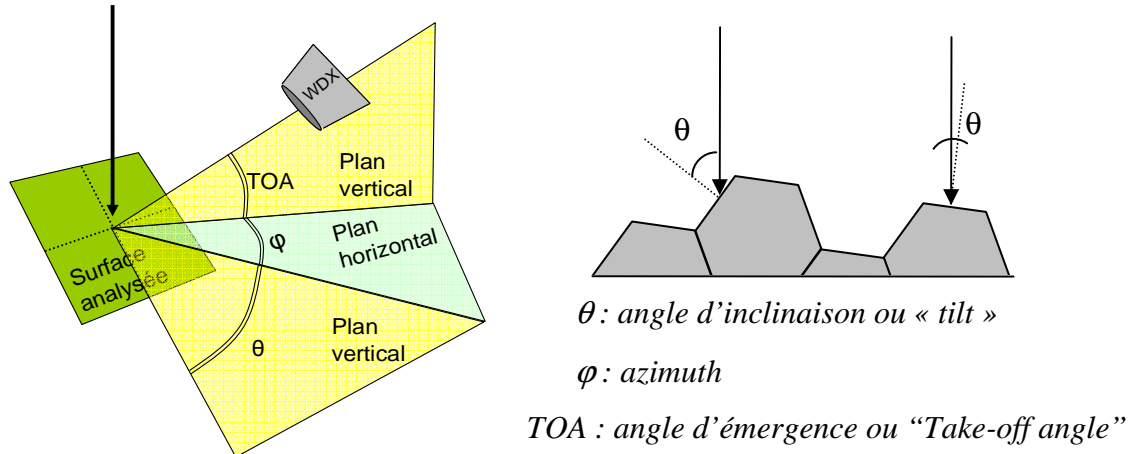
D'ailleurs, des mesures ont également été effectuées sur un échantillon poli de notre nickel ou sur des zones transgranulaires d'échantillons rompus. Traitées de façon classique, c'est-à-dire en considérant qu'il s'agit d'une analyse en volume, ces mesures donnent une valeur de 7,5 ppm massiques. Cela correspond assez bien à la valeur attendue de 5,4 ppm massiques, la concentration en soufre de notre matériau. Traitées à l'aide de l'équation Eq. 24, ces mêmes mesures donnent une valeur de  $4,8 \text{ ng.cm}^{-2}$ , conforme au calcul détaillé précédemment.

En conclusion, la contribution du soufre contenu dans le volume du matériau est donc faible au regard des valeurs obtenues par la suite sur nos échantillons (de 15 à  $65 \text{ ng.cm}^{-2}$ ) et peut donc légitimement être négligée.

### 2.3.5.5. Correction d'angle d'incidence ou « tilt »

Classiquement, les échantillons sont placés dans un MEB perpendiculairement au faisceau d'électrons, c'est par exemple le cas des échantillons de référence comme ici la pyrite  $FeS_2$ .

Cependant, un faciès de rupture est une surface accidentée, ce qui a une influence non négligeable sur les mesures WDX. Il faut donc pouvoir mesurer l'angle d'inclinaison  $\theta$  ou « tilt » de chaque facette analysée par rapport au faisceau incident (Figure 26).



**Figure 26 : Représentation spatiale de l'inclinaison de l'échantillon permettant de définir l'angle de tilt  $\theta$**

Novakowski et al. [62] ont développé une méthode originale permettant d'obtenir la valeur de cet angle en utilisant la mesure du courant d'échantillon. Selon l'angle de tilt, la quantité d'électrons secondaires et rétrodiffusés émise ne sera pas la même, et par conséquent la valeur du courant absorbé, ou courant d'échantillon, variera, selon l'équation :

$$C_{abs} \approx C_B - \frac{C_B - C_{abs}^0}{\cos \theta} \quad \text{Eq. 28}$$

$C_{abs}$  : Courant absorbé mesuré sur la facette du faciès de rupture analysée

$C_B$  : Courant de faisceau (mesuré sur une cage de Faraday)

$C_{abs}^0$  : Courant absorbé mesuré sur un échantillon de nickel perpendiculaire au faisceau

Pour une surface de nickel pur, le rapport entre le courant de faisceau et le courant absorbé en incidence normale ( $\theta = 0^\circ$ ) est constant et vaut 0,64. On obtient alors la relation suivante :

$$\cos \theta = \frac{0,36}{1 - \frac{C_{abs}}{C_B}} \quad \text{Eq. 29}$$

Pour chaque facette intergranulaire analysée, la mesure du courant absorbé par un pico-ampèremètre installé sur le microscope permet donc de remonter à la valeur de l'angle de tilt et ainsi de corriger l'équation de quantification qui devient :

$$\mu = 2K \frac{I}{I_{Std}} \cos \theta \quad \text{Eq. 30}$$

On notera que l'angle d'azimut  $\phi$  n'intervient pas dans la quantification.

### 2.3.5.6. Appareils utilisés

Le microscope électronique à balayage utilisé ici est un microscope à effet champ de la marque Carl Zeiss, le Merlin, qui a déjà été décrit dans le paragraphe 2.3.2.2.

La sonde WDX est un spectromètre INCA Wave 500 fabriqué par Oxford Instruments, les caractéristiques de cet appareil étant résumées dans le Tableau 6.

Référence	Inca Wave 500
Nombre de cristaux	6
Gamme couverte	0,07 à 10,84 kV (177 à 1,14 Å)
Limite de détection typique en microanalyse classique	$\approx 10$ ppm

Tableau 6 : Caractéristiques du spectromètre WDX utilisé

### 2.3.5.7. Procédure expérimentale

Comme il a été vu plus haut, la quantification de la concentration intergranulaire de soufre dans l'échantillon est obtenue à partir de la hauteur du pic de cet élément. Comme nous mesurons de très faibles quantités, il n'est pas possible pour des raisons de temps de balayer toute une zone du spectre. Trois mesures seulement seront effectuées pour chaque point analysé : une sur le sommet du pic, deux autres encadrant ce pic afin de déterminer la valeur du fond continu, que l'on estime être linéaire. Les positions retenues figurent sur le Tableau 7.

Différents essais ont permis de déterminer la procédure adéquate à notre étude. Les valeurs numériques des paramètres sont réunies dans le Tableau 7. Nous allons dans un premier temps décrire cette procédure puis l'illustrer d'un exemple :

1/ Traction dans l'azote liquide de l'échantillon (préalablement usiné en éprouvette) sur une machine de traction classique ;

2/ Transfert sous quelques minutes d'une demi-éprouvette ainsi que d'une cage de Faraday et de l'échantillon de référence  $\text{FeS}_2$  dans la chambre sous vide du microscope ;

3/ Mesure sur la cage de Faraday d'un courant de faisceau d'environ 20 nA ;

4/ Standardisation sur l'échantillon de  $\text{FeS}_2$  : mesure de la position exacte et de l'intensité de la raie  $K\alpha$  (60 s sur le pic et de 2x30 s sur le fond continu, à droite et à gauche) ;

5/ Augmentation du courant de faisceau au maximum (env. 440 nA) afin d'obtenir une statistique optimale et mesure précise de ce courant sur la cage de Faraday ;

6/ Mesures de l'intensité de la raie  $K\alpha$  du soufre (180 s sur le pic, 2x90 s sur le fond continu) et du courant d'échantillon en différents endroits du faciès de rupture de l'échantillon à observer et enregistrement de la position de chaque analyse. Chaque analyse est effectuée en balayant une zone mesurant environ 20x20  $\mu\text{m}$ . Pour ne pas favoriser certaines facettes, la platine portant l'échantillon est tournée plusieurs fois, des zones différentes se trouvant ainsi orientées de façon adéquate par rapport au détecteur.

7/ Dépouillement des données : calcul des concentrations intergranulaires de soufre pour chaque facette analysée (selon l'équation Eq. 30). Pour chaque échantillon on analyse entre 14 et 20 facettes. Est également calculée la moyenne arithmétique et l'écart-type sur les différentes mesures.

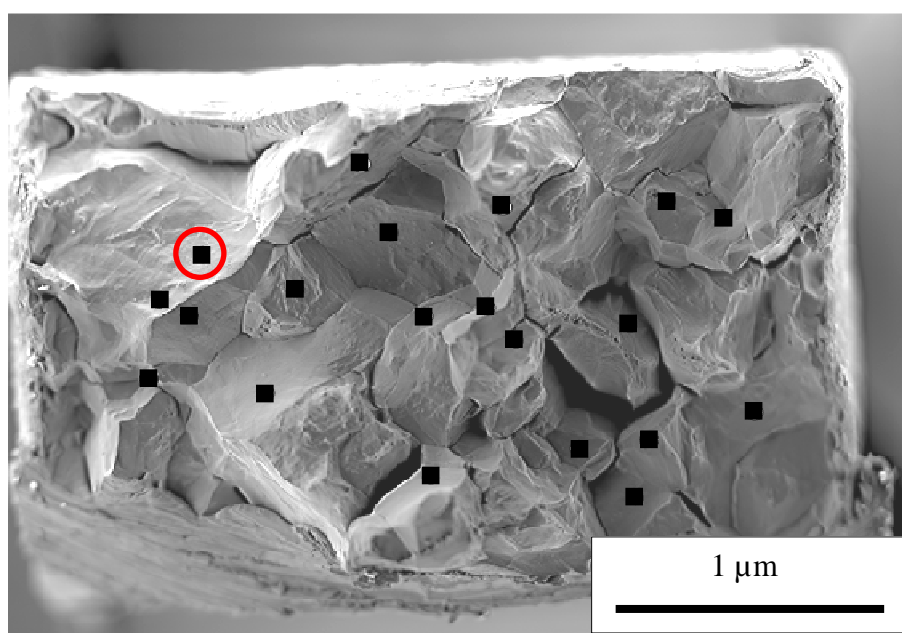
La tension de faisceau utilisée est de 20 kV car elle permet d'avoir le courant le plus élevé possible (environ 440 nA) et donc la meilleure statistique de comptage.

Tension de faisceau :	20 kV
Courant utilisé sur le $\text{FeS}_2$ :	20 nA (pour ne pas saturer le détecteur)
Courant utilisé sur l'échantillon :	environ 440 nA
Position du pic :	5,3730 Å (2,308 keV) (valeur vérifiée avant chaque échantillon)
Positions des fonds continus :	5,1999 Å (2,385 keV) 5,5500 Å (2,234 keV)
Temps d'analyse sur le $\text{FeS}_2$ :	Pic : 60 s / fonds continus : 30 s $\times$ 2
Temps de comptage sur l'échantillon :	Pic : 180 s / fonds continus : 90 s $\times$ 2

**Tableau 7 : Paramètres des mesures WDX**

Pour illustrer cette procédure, prenons l'exemple d'un échantillon comprimé à 550°C à la vitesse de  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à une déformation de 1,71%.

Dans cette expérience, nous avons mesuré un courant de faisceau de 439,9 nA et une intensité de la raie  $\text{K}\alpha$  du soufre de  $215 \text{ coups.s}^{-1}.\text{nA}^{-1}$  sur l'échantillon de référence du  $\text{FeS}_2$ .

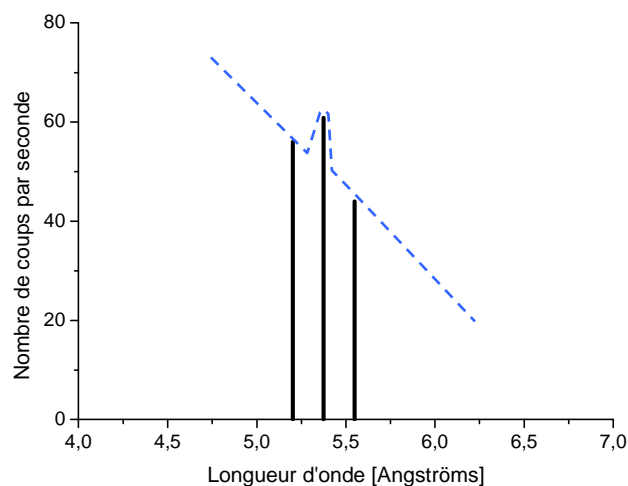


**Figure 27 : Exemple de faciès de rupture d'un échantillon de nickel. Chaque rectangle noir représente une zone d'analyse WDX.**



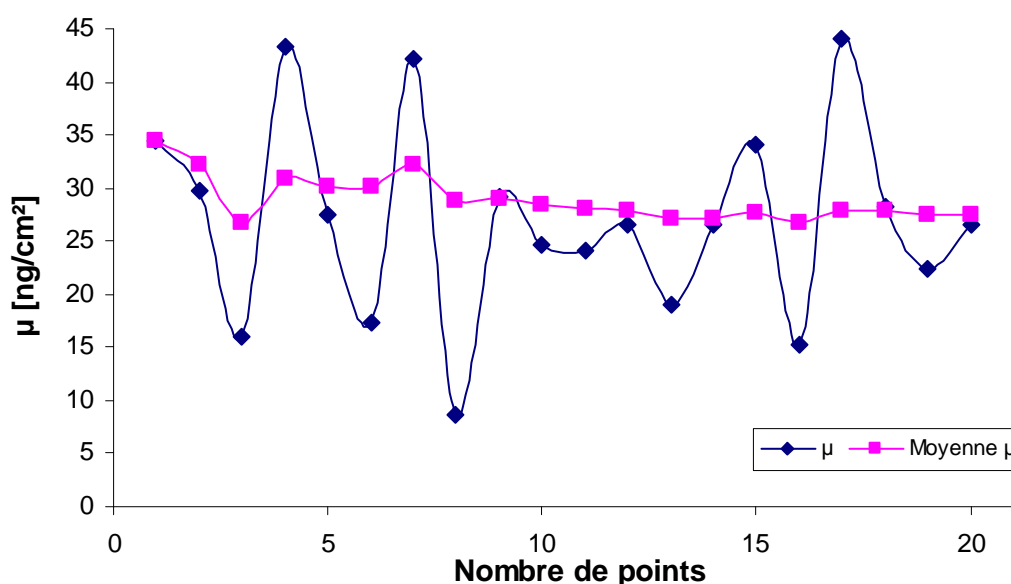
Le faciès de rupture de cet échantillon est représenté sur la Figure 27, chaque rectangle noir symbolisant une zone analysée.

Intéressons-nous plus précisément à la zone d'analyse entourée d'un cercle rouge sur la Figure 27. Le spectre mesuré est représenté sur la Figure 28.



**Figure 28 : Spectre WDX mesuré sur la zone repérée en rouge sur le faciès de rupture de la Figure 27**

Les valeurs correspondantes sont pour l'intensité maximale  $60,84 \text{ coups.s}^{-1}$ , pour l'intensité moyenne du fond continu  $51,08 \text{ coups.s}^{-1}$  et le courant mesuré est de 197 nA. Ces données permettent de calculer sur cette zone une concentration intergranulaire de  $34,4 \text{ ng.cm}^{-2}$  et un angle d'inclinaison de  $49^\circ$ .



**Figure 29 : Quantification de la concentration intergranulaire en soufre de chacune des zones analysées sur notre échantillon (en bleu) et moyenne progressive (en rose)**

L'opération a été répétée sur vingt facettes différentes. Le graphique de la Figure 29 représente les résultats obtenus pour chacune des zones analysées de l'échantillon (en bleu) ainsi que la moyenne progressive sur ces valeurs (en rose). Le résultat final pour cet échantillon est une valeur moyenne de  $27,6 \text{ ng.cm}^{-2}$  et un écart-type de  $9,4 \text{ ng.cm}^{-2}$ .

### 2.3.6. Comparaison de l'analyse par dispersion de longueurs d'ondes et de la spectrométrie d'électrons Auger

La spectrométrie d'électrons Auger (AES) est la méthode classiquement utilisée pour quantifier la ségrégation superficielle ou intergranulaire dans les métaux. Cependant, l'analyse par dispersion de longueurs d'ondes (WDX) présente certains avantages par rapport à la première technique.

Premièrement, là où l'AES ne souffre aucune pollution et nécessite un échantillon maintenu en permanence sous ultra-vide, le WDX est insensible à la contamination. Par conséquent, l'échantillon peut être manipulé, et dans notre cas fracturé, *ex situ* et l'analyse peut se faire sous vide secondaire.

Deuxièmement, le WDX permet de prendre en compte relativement facilement l'orientation géométrique de la facette analysée dans la quantification, chose qui est difficile en AES et conduit à une forte dispersion des mesures.

Cependant, l'AES sera préférée, ou en tout cas complémentaire, dans certains cas, car elle dispose de deux points forts par rapport au WDX. Le WDX ne permet l'analyse que d'un seul élément à la fois, là où la spectrométrie d'électrons Auger fournit un spectre complet en quelques minutes. Le WDX n'est donc pas adapté à de l'analyse « qualitative » de surface. Appliqué à notre cas, l'AES nous permet d'affirmer que seul le soufre est en cause dans le phénomène qui nous intéresse, car les spectres indiquent l'absence d'éléments autres que le soufre ou le nickel dans les joints de grains alors que le WDX ne nous le permettrait pas dans des temps d'analyse raisonnables.

Deuxièmement, la mesure de ségrégation interfaciale par WDX est limitée aux éléments traces, puisqu'il est nécessaire de pouvoir négliger la contribution volumique de l'élément mesuré à la surface.

Pour des temps de comptage de quelques minutes, la limite de détection de la technique WDX est de l'ordre du nanogramme par centimètre carré, ce qui représente, pour l'élément soufre,

environ un pourcent d'une monocouche. L'ordre de grandeur de la limite de détection est donc globalement la même pour les deux techniques.

Enfin, ces deux méthodes diffèrent par l'unité utilisée, puisque celle de l'AES est la fraction de monocouche et dans le cas du WDX nous obtenons comme résultat une densité surfacique, soit par exemple des  $\text{ng.cm}^{-2}$ . Dans ce sens, ce sont deux techniques complémentaires, comme nous le verrons plus loin dans le chapitre traitant des résultats.

## Chapitre 3

# Résultats expérimentaux

### 3.1. Deux méthodes, deux unités : comparaison

Nous avons utilisé pour la quantification de la ségrégation intergranulaire du soufre deux méthodes distinctes : la spectrométrie d'électrons Auger et l'analyse par dispersion de longueurs d'ondes des rayons X.

Ces deux techniques sont complémentaires, notamment parce qu'elles ne fournissent pas exactement la même information. L'AES mesure des fractions de monocouche alors que le WDX permet d'obtenir une densité surfacique. Le croisement des deux techniques permet donc d'accéder au nombre d'atomes contenus dans une monocouche intergranulaire.

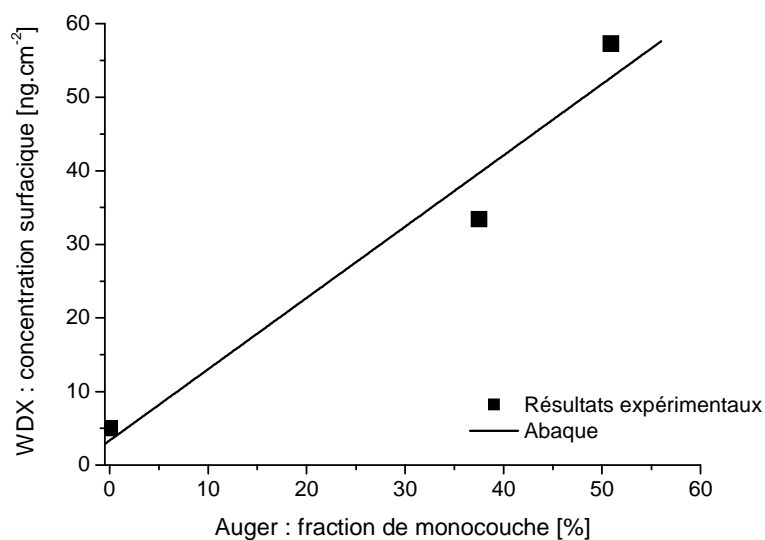
Pour pouvoir utiliser ensemble les résultats obtenus par les deux méthodes (Auger et WDX) des paires d'échantillons recuits de façon semblable ont été analysés par l'une et l'autre méthode. Les temps et températures de recuits ainsi que les résultats de quantification de la ségrégation sont réunis dans le Tableau 8.

L'état « brut » correspond à l'état de livraison du matériau, soit une température de recuit de 900°C. Dans cet état, la surface de rupture présente de larges plages transgranulaires. Ce sont ces plages qui ont été analysées ici. Comme on pouvait s'y attendre, la spectroscopie d'électrons Auger ne détecte pas de soufre dans ces conditions. Cependant, le WDX en mesure une faible quantité (4,8 ng.cm<sup>-2</sup>). Cette valeur est en réalité due à la contribution du soufre volumique dont nous avons parlé dans le paragraphe 2.3.5.4.

Ces données ont été tracées sur la Figure 30, en représentant la quantification WDX en fonction du résultat obtenu par AES. L'ajustement d'une droite sur ces données permet d'obtenir une relation d'équivalence entre les unités des deux méthodes.

Température du recuit	Durée (WDX)	Durée (AES)	Résultat WDX [ng.cm <sup>-2</sup> ]	Résultat AES [% de monocouche]	Lieu d'analyse
900 (matériau brut)	30 min	30 min	4,8	0	Facettes transgranulaires
750	2 à 12 h	4,5 h	33,4 (moyenne)	37,5	Facettes intergranulaires
650	12 jours	1 mois	57,3	50,9	Facettes intergranulaires

**Tableau 8 : Quantification de la ségrégation par AES et WDX sur des échantillons avec recuits comparables afin d'obtenir la concordance entre les résultats des deux méthodes**



**Figure 30 : Représentation de la quantification de la ségrégation par AES et WDX sur des échantillons avec recuits comparables afin d'obtenir la concordance entre les résultats des deux méthodes**

Nous obtenons alors la relation suivante d'après l'ajustement d'une droite sur nos résultats :

$$\mu_s = 0,97 \times X_s + 3,35 \quad \text{Eq. 31}$$

$\mu_s$ : Quantification par WDX [ $\text{ng.cm}^{-2}$ ]

$X_s$ : Quantification par AES [% de monocouche]

Cette relation nous donnant le rapport entre fraction de monocouche et densité surfacique, nous pouvons en déduire le nombre d'atomes par unité de surface dans une monocouche :

$$\begin{aligned} 1 \text{ monocouche} &\Leftrightarrow X_s = 100\% \\ &\Leftrightarrow \mu_s = 100 \text{ ng.cm}^{-2} \\ &\Leftrightarrow \mu_s = 1,88.10^{15} \text{ at.cm}^{-2} \end{aligned} \quad \text{Eq. 32}$$

Nous exposerons par la suite ensemble les résultats obtenus par les deux techniques. Les valeurs seront données en concentration surfacique, les données Auger ont été converties grâce à la relation ci-dessus (Eq. 31). Nous les représenterons cependant différemment afin de pouvoir les distinguer, avec des symboles pleins pour le WDX et creux pour l'AES.

## 3.2. Ségrégation d'équilibre

### 3.2.1. Cinétique de ségrégation lors du recuit

Nous avons mesuré la cinétique de ségrégation d'équilibre intergranulaire du soufre dans notre matériau à deux températures différentes : 550°C et 750°C, et ce par WDX ou par AES. Les résultats, que nous allons détailler, sont tracés sur la Figure 31. Les recuits à 550°C et 750°C ont été réalisés sur des échantillons de matériaux préalablement recuits à 900 ou 950°C.

#### 3.2.1.1. Cinétique à 550°C

La courbe (a) de la Figure 31 représente l'évolution de la ségrégation intergranulaire en fonction de la racine carrée du temps de recuit à 550°C. On observe une évolution linéaire suivie d'un plateau.

Le plateau correspond à l'état d'équilibre de la ségrégation entre le grain et le joint qui a lieu pour une densité surfacique en soufre de  $58,8 \text{ ng.cm}^{-2}$ , cette valeur étant la moyenne des trois dernières mesures.

Nous pouvons noter que la ségrégation initiale est égale à  $15 \text{ ng.cm}^{-2}$ . Cette donnée se vérifiera également sur les résultats suivants, nous en tiendrons donc compte dès maintenant dans le tracé des courbes de tendance et le traitement des données comme le calcul de pentes.

La première partie de la courbe est une droite de pente  $0,0184 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ . Elle correspond au domaine d'application de la loi simplifiée de McLean. Rappelons qu'avant l'équilibre la ségrégation intergranulaire suit la loi simplifiée de McLean (voir 1.2.5.1 p.20) :

$$\mu(t) = 4 \times C_v \times \sqrt{\frac{D \times t}{\pi}} + \mu_0 \quad \text{Eq. 15}$$

$\mu$  : Densité surfacique en soufre [ $\text{ng.cm}^{-2}$ ]

$C_v$  : Concentration volumique [ $\text{ng.cm}^{-3}$ ]

$D$  : Coefficient de diffusion du soufre dans le nickel [ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$t$  : temps [ $\text{s}$ ]

$\mu_0$  : Ségrégation initiale à  $t = 0$  [ $\text{ng.cm}^{-2}$ ]

En traçant la concentration en soufre dans le joint de grain en fonction de la racine carrée du temps, on obtient, dans le domaine d'application de la loi, une droite de pente  $K$  telle que :

$$K = 4 \times C_v \times \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad \text{Eq. 33}$$

$C_v$  : Concentration volumique [ $\text{ng.cm}^{-3}$ ] ;

$5,4 \text{ ppm mass. de soufre dans du nickel} = 4,80.10^4 \text{ ng.cm}^{-3}$

$D$  : Coefficient de diffusion du soufre dans le nickel [ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ]

Nous pouvons donc calculer le coefficient de diffusion expérimental du soufre dans le nickel à  $550^\circ\text{C}$  à partir de nos mesures. Nous obtenons une valeur de  $2,9.10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

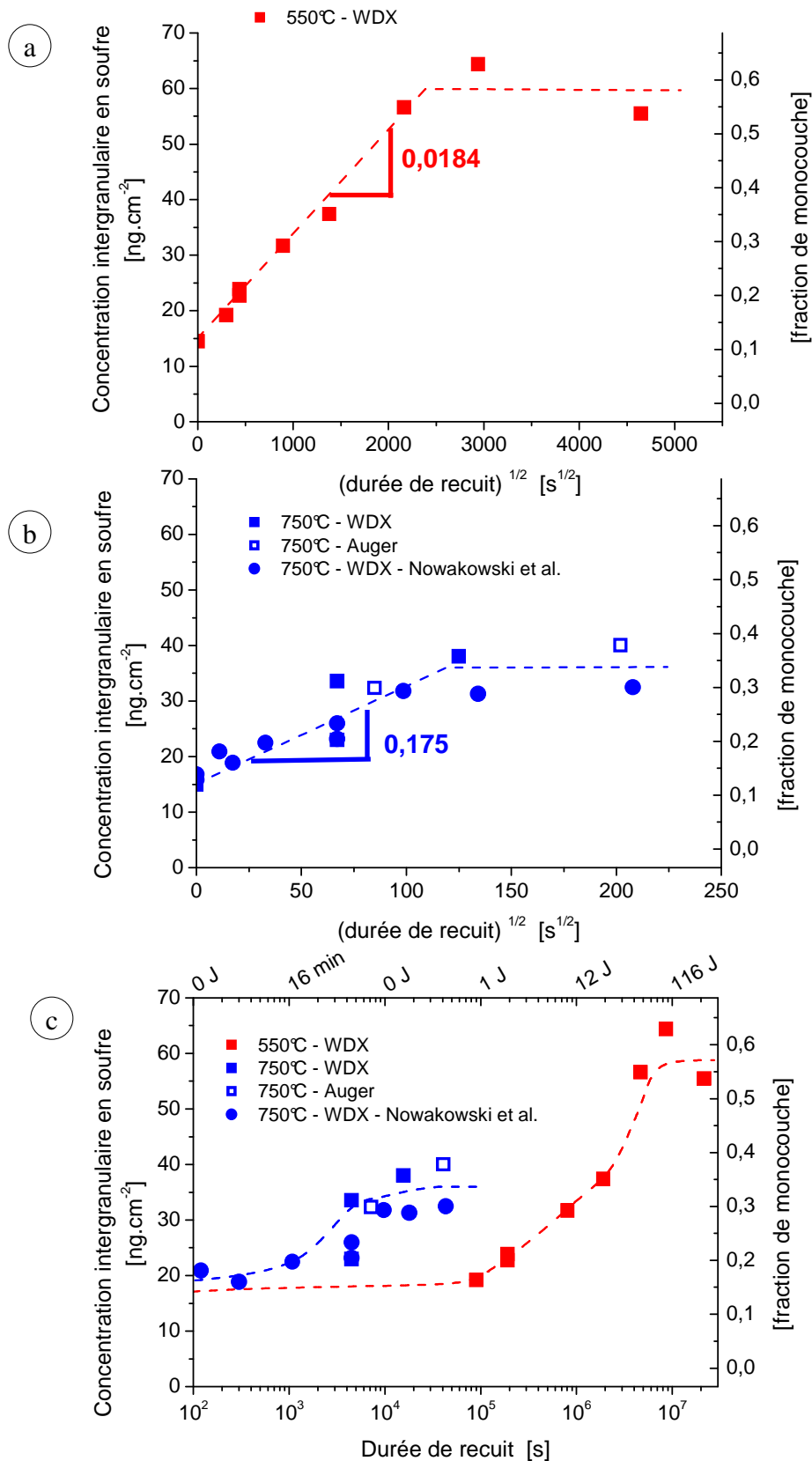


Figure 31 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire représentées en fonction de la racine du temps de recuit mesurées à 550°C (a) et 750°C (b) et comparatif de ces deux cinétiques en fonction du logarithme du temps de recuit (c). Les courbes en pointillés soulignent l'évolution globale de chaque série de valeurs.



### 3.2.1.2. Cinétique à 750°C

La cinétique de ségrégation intergranulaire du soufre à 750°C est représentée en fonction de la racine carrée du temps de recuit sur le graphique (b) de la Figure 31, le trait en pointillés soulignant la tendance générale des points expérimentaux. Les symboles ronds représentent les mesures effectuées dans le cadre du présent travail, les creux pour les mesures AES et les pleins pour les mesures WDX. Les carrés correspondent à des expériences effectuées précédemment au sein de notre équipe [62] sur le même matériau et dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites plus haut.

Comme pour la cinétique à 550°C, nous voyons une évolution linéaire en racine de temps suivie d'un palier, correspondants respectivement à la ségrégation puis à une phase d'équilibre. Ici aussi, la ségrégation à l'état initial est d'environ 15 ng.cm<sup>-2</sup>.

Nous pouvons déduire de la pente de la première partie des résultats le coefficient de diffusion du soufre en appliquant la loi de McLean comme nous l'avons effectué précédemment. Nous obtenons comme résultat un coefficient de diffusion expérimental du soufre à 750°C de  $2,6.10^{-12}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

### 3.2.1.3. Comparaison des deux cinétiques

Les résultats obtenus pour les deux études de cinétique de ségrégation, à 550 et 750°C sont réunis sur le troisième graphique de la Figure 31 où ils sont représentés, ainsi que leurs courbes de tendance respectives, en fonction du temps de recuit sur une échelle logarithmique. On y observe que pour une température supérieure de 200°C l'équilibre est obtenu environ 1000 fois plus rapidement.

Ceci est confirmé lorsqu'on compare les deux coefficients de diffusion mesurés qui présentent un rapport de 3000. Nous pouvons également comparer nos résultats avec ceux annoncés par Vladimirov [29] (voir Eq. 13) qui sont de  $1,86.10^{-14}$  cm.s<sup>-1</sup> à 550°C et de  $9,62.10^{-12}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 750°C. Toutes ces données sont réunies dans le Tableau 9.

Nous avons également tracé ces valeurs dans un diagramme d'Arrhénius sur la Figure 32. Les points symbolisent les résultats que nous venons d'exposer. La droite représente quant à elle les résultats obtenus par Vladimirov, la partie en trait plein correspondant au domaine étudié et celle en pointillé à une extrapolation.

Température [°C]	Coefficient de diffusion du soufre [ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ]	
	Expérimental	Selon la littérature [62]
550°C	$2,9.10^{-14}$	$1,86.10^{-14}$
750°C	$2,6.10^{-12}$	$9,62.10^{-12}$

Tableau 9 : Valeurs des coefficients de diffusion du soufre dans le nickel mesurés à 550 et 750°C et comparaison avec les valeurs de la littérature

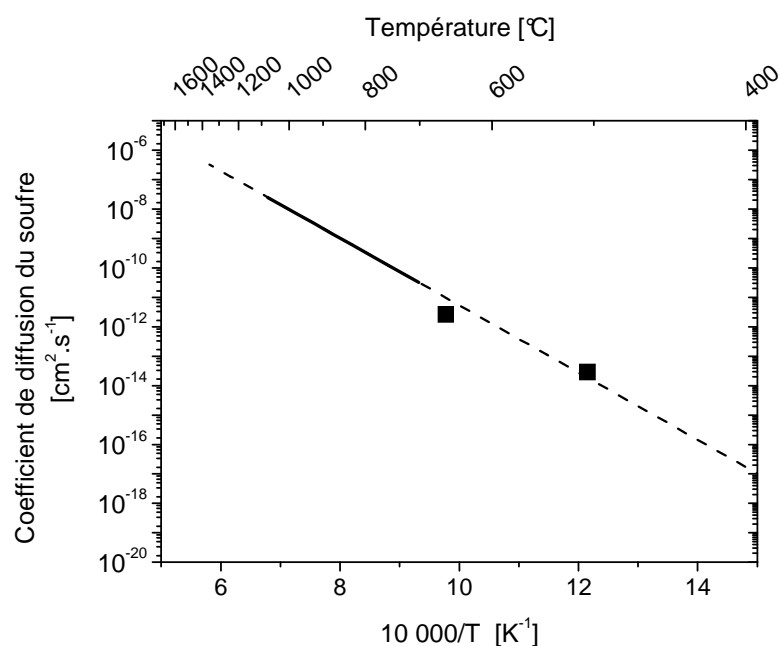


Figure 32 : Diagramme d'Arrhénius du coefficient de diffusion du soufre dans le nickel. Les travaux de Vladimirov sont représentés par la droite : la partie en trait plein correspond au domaine de température exploré par Vladimirov, celle en pointillés à l'extrapolation. Les valeurs expérimentales issues du présent travail sont symbolisées par les carrés noirs.

La valeur du coefficient de diffusion du soufre dans le nickel que nous avons obtenue est en accord avec celles déterminées par Vladimirov. Ceci confirme à nouveau la pertinence de notre méthode de mesure de la ségrégation interfaciale par WDX.

Rappelons que dans les deux cas la ségrégation débute à une valeur non nulle. Ceci indique que malgré le recuit de déségrégation dont il a été fait mention plus haut, à l'état initial nos échantillons présentent une ségrégation de  $15 \text{ ng.cm}^{-2}$ . Cette valeur sera désormais retenue comme valeur initiale.

### 3.2.2. Ségrégations d'équilibre à différentes températures

Les mesures effectuées sur des échantillons recuits jusqu'à obtention de l'équilibre à différentes températures, ainsi que les conditions de ségrégation correspondantes, sont réunies dans le Tableau 10 et représentées sur la Figure 33

Température [°C]	Durée du recuit	Méthode de caractérisation	Concentration en soufre à l'équilibre
550	250 jours	WDX	58,8 ng.cm <sup>-2</sup>
650	30 jours	AES	50,9% = 52,7 ng.cm <sup>-2</sup>
650	15 jours	WDX	57,3 ng.cm <sup>-2</sup>
750	4 à 12 h (moyenne)	WDX	33,4 ng.cm <sup>-2</sup>
750	4,3 h	AES	37,8% = 40,0 ng.cm <sup>-2</sup>
900	30 min (Matériau « brut »)	WDX	15,8 ng.cm <sup>-2</sup>
950	30 min	WDX	15,7 ng.cm <sup>-2</sup>

Tableau 10 : Valeurs de ségrégation intergranulaire d'équilibre mesurées sur des échantillons recuits à des températures comprises entre 550 et 950°C

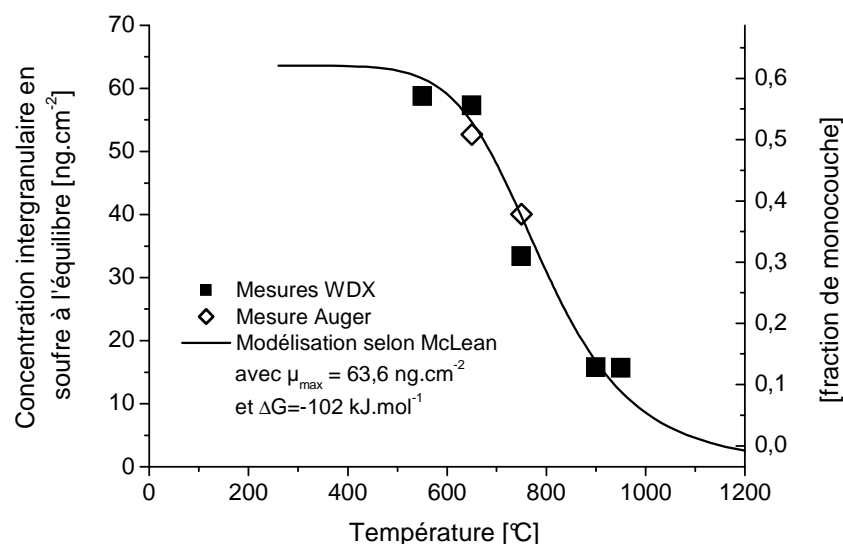


Figure 33 : Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes températures. Les symboles correspondent aux mesures expérimentales, ■ WDX et ◇ Auger). La courbe représente la loi de McLean calculée avec les paramètres thermodynamiques affinés, à savoir  $\mu_{\max} = 63,6 \text{ ng.cm}^{-2}$  et  $\Delta G = -102 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La gamme de température couverte par nos expériences va de 550 à 950°C. Il n'est malheureusement pas possible à l'échelle d'une thèse d'effectuer des recuits à plus basse température car ils nécessiteraient des recuits de plusieurs années voire dizaines d'années. Pour des températures plus élevées le problème est double. Premièrement le nickel étant sujet au grossissement anormal de grains, nous risquerions d'obtenir des grains millimétriques, ce qui nous laisserait peu de facettes à analyser. Par ailleurs, la quantification de faibles taux de ségrégation n'est pas possible avec les méthodes que nous avons utilisées ici. En effet, le WDX comme la spectrométrie d'électrons Auger nécessitent une rupture fragile intergranulaire du matériau, ce qui n'est pas le cas, même à la température de l'azote liquide, lorsque la ségrégation est trop faible.

La tendance dessinée par les points expérimentaux est à rapprocher de la courbe d'évolution du taux de recouvrement de soufre dans le joint de grain à l'équilibre en fonction de la température que nous avons présentée dans le chapitre traitant de la thermodynamique de la ségrégation d'équilibre (1.2.4 p.18). Nous pouvons observer que nos mesures correspondent tout à fait à l'évolution attendue de la concentration intergranulaire en soufre à l'équilibre en fonction de la température.

Si l'on reprend l'équation de la thermodynamique de la ségrégation d'équilibre (Eq. 12) on obtient :

$$\frac{\mu}{\mu_{Max} - \mu} = C_v \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad \text{Eq. 34}$$

$\mu$  : Concentration en soufre dans le joint de grain à l'équilibre à une température  $T$  [ng.cm<sup>-2</sup>]

$\mu_{Max}$  : Concentration en soufre dans le joint à saturation [ng.cm<sup>-2</sup>]

$C_v$  : Concentration volumique en soufre [fraction atomique]

$\Delta G^0$  : Enthalpie libre de ségrégation [J.mol<sup>-1</sup>]

$T$  : Température [K]

L'intégration de cette équation dans un logiciel de traitement de données tel que Origin® permet d'ajuster les paramètres thermodynamiques  $\mu_{max}$  et  $\Delta G^0$  sur nos résultats expérimentaux. Nous obtenons alors les valeurs suivantes :

$$\mu_{max} = 63,6 \text{ ng.cm}^{-2}$$

$$\Delta G^0 = -102 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La courbe du taux de ségrégation d'équilibre en fonction de la température, selon l'équation Eq. 34, en utilisant les paramètres thermodynamiques que nous venons de déterminer est représentée en trait plein sur la Figure 33.

L'enthalpie libre de ségrégation que nous obtenons est à comparer avec celles que l'on trouve dans la littérature. Nous avons déjà mentionné la valeur obtenue par Larère et Guttman en 1982 [28] qui est de  $-98 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et qui est généralement prise pour référence. On peut également citer une seconde étude de Larère en 1983 [80] ayant pour résultat  $-94 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ou celle de Mulford la même année [81] qui a obtenu une valeur d'enthalpie libre de ségrégation de  $-72,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cependant ces travaux ne se basent que sur une seule température ( $700^\circ\text{C}$  pour Larère et  $825^\circ\text{C}$  pour Mulford) et utilisent des valeurs différentes pour la concentration à saturation (0,44 pour Larère et 1 pour Mulford) ce qui a une influence non négligeable sur la valeur d'enthalpie libre. De plus, la valeur de  $-98 \text{ kJ.mol}^{-1}$  publiée par Larère et Guttman en 1982 et souvent citée dans la littérature, n'est en réalité qu'une limite basse de l'enthalpie libre de ségrégation. Elle a été obtenue en supposant que le taux de recouvrement du joint de grain en soufre ( $\theta = X / X_{max}$ ) après recuit d'équilibre à  $700^\circ\text{C}$  est de 95%. Cette hypothèse n'a été étayée par Larère que par des tests électrochimiques mais pas par des mesures directes.

On peut également noter qu'une enthalpie libre indépendante de la température (pas de terme entropique) et indépendante du taux de ségrégation (pas de paramètre d'interaction solvant-soluté) permet de reproduire nos mesures de façon très satisfaisante (voir la Figure 33).

Un autre point remarquable de nos résultats réside dans la valeur de saturation au joint de grain qui est de  $63,5 \text{ ng.cm}^{-2}$ . Elle est donc supérieure à celle en surface qui est comprise entre 40 et  $42 \text{ ng.cm}^{-2}$  [61, 82] alors qu'on s'attendrait à trouver une concentration plus importante en surface que sur une interface interne telle que le joint de grain. On pourrait peut-être voir dans cette valeur très élevée de la concentration à saturation l'origine de l'effet très fragilisant du soufre sur les joints de grains du nickel.

### 3.3. Ségrégation en cours de déformation à chaud

#### 3.3.1. Reproduction du phénomène de ségrégation accélérée : déformation à 550°C et vitesse faible

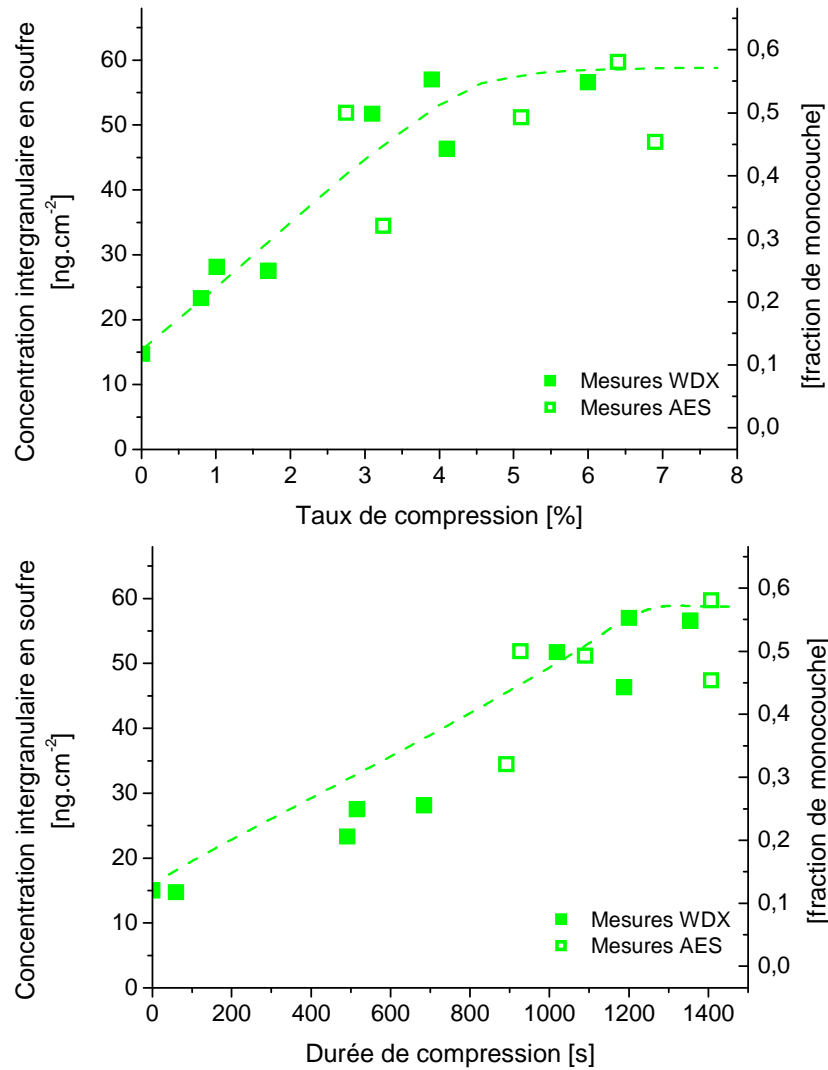
Des échantillons du nickel de l'étude ont été comprimés à la température de 550°C à une vitesse « faible » de  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à des taux de compression compris entre 0,01 % et 6,9 %, ce qui équivaut à des durées de compression comprises entre 60 et 1400 secondes. Il n'est pas possible d'effectuer de plus amples déformations sans déclencher la recristallisation dynamique du matériau. Ceci serait rédhibitoire car ce phénomène influe fortement sur la cinétique de ségrégation intergranulaire, ainsi que nous l'avons vu dans le premier chapitre de ce document.

La ségrégation intergranulaire en soufre de ces échantillons a été analysée par AES ou WDX selon la méthodologie développée plus haut. La Figure 34 présente les résultats de quantification en fonction du taux de déformation (en haut) et en fonction de la durée de compression (bas). Les symboles différencient les deux méthodes de caractérisation utilisées : pleins pour le WDX et creux pour l'AES. Les courbes en pointillés servent à souligner la tendance globale de chaque série de points.

Il apparaît en comparant les deux graphiques de la Figure 34 que les points expérimentaux ne figurent pas tout à fait dans le même ordre selon qu'ils soient représentés en fonction du taux de compression ou de la durée de celle-ci. Cette différence est causée par une vitesse de compression qui est légèrement différente d'un point à un autre, comme nous l'avons signalé dans le paragraphe dédié à la préparation des échantillons (2.2.2.2 p.35). Si les échantillons avaient été comprimés avec une vitesse strictement identique, l'allure des deux courbes serait rigoureusement la même.

Nous remarquons la faible amplitude de déformation nécessaire pour observer une ségrégation : une déformation de 1 %, ce qui équivaut à une durée de compression de moins de 10 minutes, suffit à augmenter très sensiblement la ségrégation intergranulaire du soufre.

Cette cinétique de ségrégation en cours de déformation présente des points de ressemblance avec celle obtenue pour un recuit d'équilibre à 550°C. Nous pouvons remarquer en premier lieu que l'équilibre s'établit pour un même taux de ségrégation en cours de déformation qu'en cours de recuit, pour une densité surfacique intergranulaire de soufre de  $59 \text{ ng.cm}^{-2}$ .

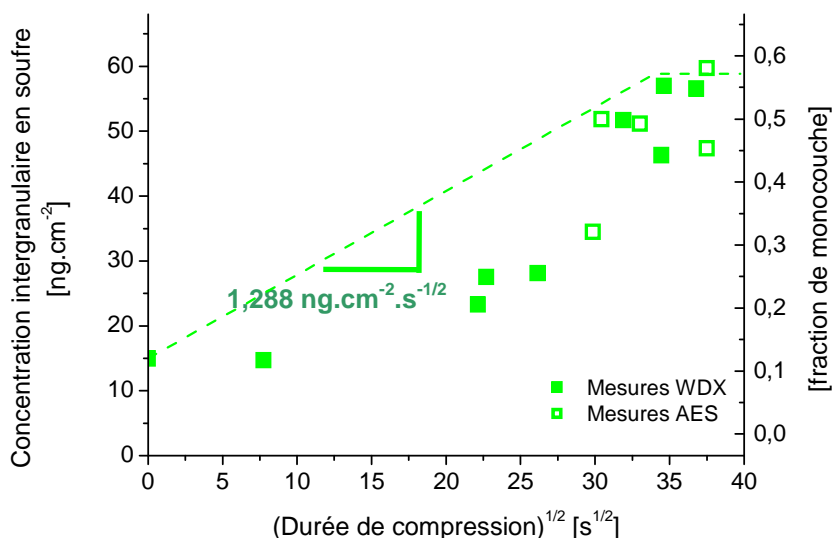


**Figure 34 : Quantification du soufre dans les joints de grains d'échantillons comprimés à 550°C et à la vitesse de  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , représentée en fonction du taux de compression (haut) et de la durée de compression (bas)**

L'évolution de la concentration intergranulaire en soufre (en fonction de la durée de compression ou du taux de compression) s'effectue là aussi en deux temps : une partie diffusion où la concentration en soufre augmente dans le joint de grain puis un plateau, correspondant à un équilibre entre le joint et le grain.

Cependant, alors que nous avons une dépendance linéaire avec la racine carrée du temps pour la cinétique de recuit, suivant la loi simplifiée de McLean, elle est dans le cas de la ségrégation en cours de déformation plutôt proportionnelle au temps et non à la racine carrée du temps.

Néanmoins, afin d'obtenir un ordre de grandeur, nous pouvons calculer grossièrement un coefficient de diffusion « apparent » du soufre en supposant que la loi simplifiée de McLean s'applique. Nous traçons pour cela la concentration intergranulaire en soufre en fonction de la racine carrée du temps, ainsi qu'il est représenté sur la Figure 35.



**Figure 35 : Evolution de la concentration intergranulaire en soufre en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons comprimés lentement à 550°C**

En suivant la méthode appliquée pour les cinétiques d'équilibre, nous calculons le coefficient de diffusion apparent du soufre et en déduisons une valeur de  $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Il s'agit d'un résultat approximatif, néanmoins l'écart avec le cas de la ségrégation sans déformation est flagrant car nous obtenons entre les deux situations (recuit simple et déformation) un facteur sur les coefficients de diffusion apparents d'environ 5000. Autrement dit, la ségrégation est 5000 fois plus rapide lorsque le matériau est déformé dans ces conditions que durant un recuit à la même température.

Nous pouvons également souligner l'effet accélérateur « fulgurant » de la déformation plastique sur la cinétique de ségrégation en relevant le temps nécessaire pour attendre la concentration intergranulaire de soufre d'équilibre, soit  $59 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Par simple recuit à 550°C il faut environ deux mois pour atteindre cette valeur (voir la Figure 31) alors que 15 minutes suffisent lors d'une compression à  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à la même température.

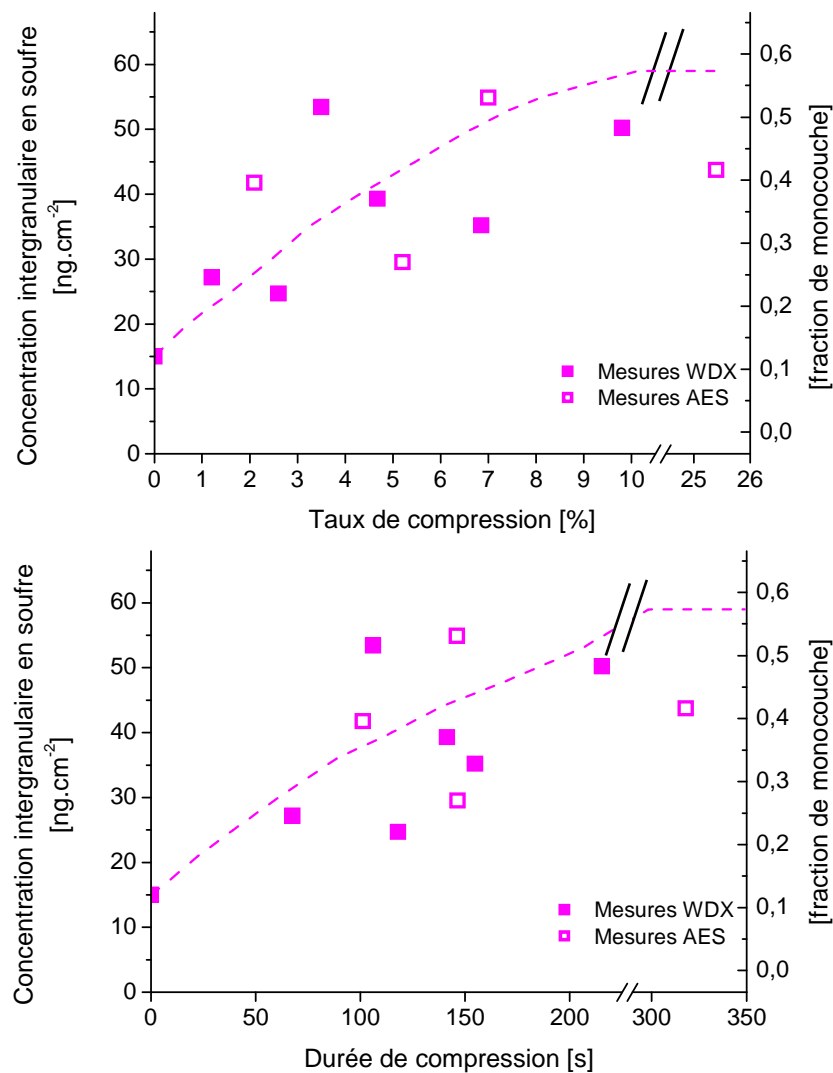
Nous sommes donc parvenus à reproduire et à mesurer le phénomène de ségrégation intergranulaire ultrarapide du soufre dans le nickel en cours de déformation à chaud. Afin de



pouvoir mieux le caractériser nous allons étudier l'influence des paramètres de la déformation, à savoir la vitesse de sollicitation mécanique et la température.

### 3.3.2. Influence de la vitesse : déformation à 550°C et vitesse élevée

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de déformation sur la ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel, des échantillons ont été préparés comme précédemment avec pour seule différence une vitesse de compression dix fois plus importante (au sujet des vitesses de déformation voir le paragraphe 2.2.2.2).



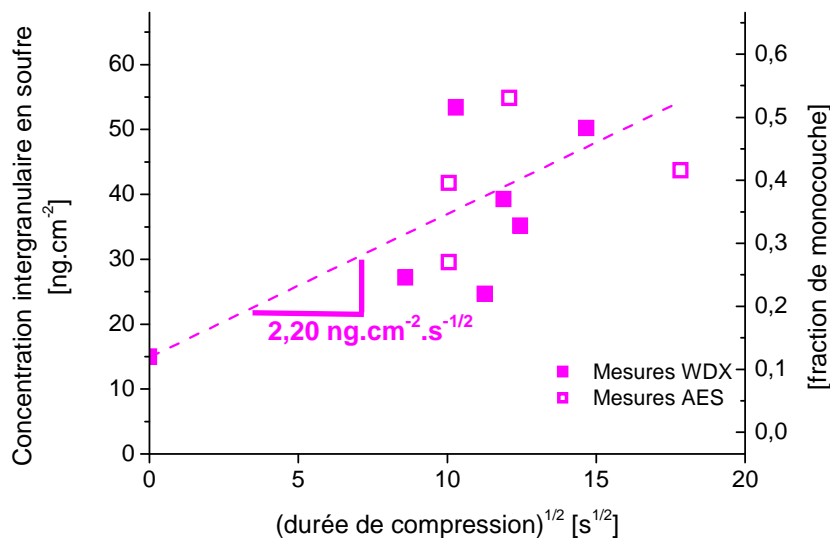
**Figure 36 : Quantification du soufre dans les joints de grains d'échantillons comprimés à 550°C et à la vitesse de  $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , représentés en fonction du taux de compression (haut) et de la durée de celle-ci (bas)**

Les mesures de densité surfacique en soufre dans le joint de grain sont représentées sur la Figure 36, en fonction du taux (en haut) et de la durée (en bas) de la compression, soulignés par une courbe de tendance. Pour une meilleure lisibilité une partie de l'axe des abscisses a été tronquée sur chacun de ces graphiques.

La dispersion des valeurs est ici plus importante que lors de la série de mesures précédente. Ceci est lié à une plus forte dispersion sur les valeurs de vitesses de compression, ainsi qu'il est visible sur la Figure 16 dans le chapitre traitant des vitesses de déformation (2.2.2.2).

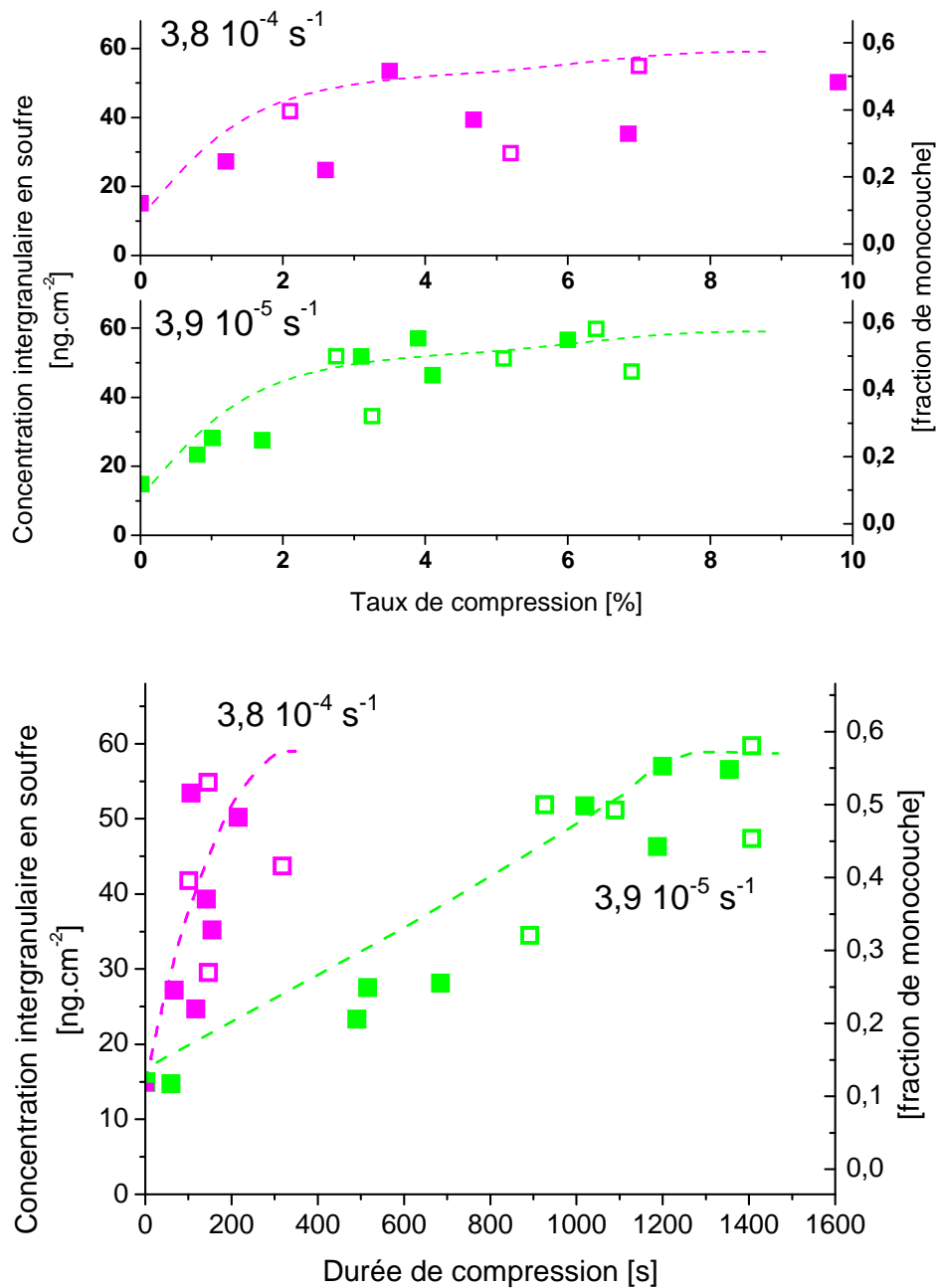
Nous pouvons voir qu'ici le palier indiquant l'équilibre de ségrégation n'est pas ou peu visible. Il aurait fallu pouvoir effectuer des compressions plus importantes, mais la recristallisation dynamique se déclenche avant d'atteindre l'équilibre de ségrégation.

Nous pouvons, comme précédemment, supposer que la loi simplifiée de McLean s'applique et en déduire un ordre de grandeur du coefficient de diffusion apparent. Nous obtenons, en suivant la méthodologie développée plus haut et en utilisant la Figure 37, un coefficient de diffusion apparent approximatif du soufre dans le nickel en cours de déformation rapide à 550°C de  $4,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , soit **14 000 fois** plus importante que lors d'un recuit d'équilibre à la même température.



**Figure 37 : Evolution de la concentration intergranulaire en soufre en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons comprimés rapidement à 550°C**

Nous avons réuni sur la Figure 38 les résultats obtenus sur les échantillons déformés à 550°C aux deux vitesses afin de pouvoir étudier l'influence de celle-ci.



**Figure 38 : Comparaison des cinétiques de ségrégation obtenues sur les échantillons déformés à 550°C à deux vitesses différentes. Les résultats sont représentés en fonction de la déformation (haut) et de la durée de compression (bas)**

La représentation de la ségrégation en fonction de la durée de compression (bas) fait ressortir la différence de coefficient apparent de diffusion du soufre en fonction de la vitesse de compression, permettant de visualiser l'écart de vitesse de ségrégation. Nous pouvons comparer les deux séries de mesure de ségrégation en cours de déformation à chaud en utilisant comme critère la durée nécessaire pour atteindre la valeur du plateau. A la vitesse de

$3,9.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  elle est d'environ 1300 s et à  $3,8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  proche de 200 s. Autrement dit, en multipliant par dix la vitesse de déformation nous obtenons une ségrégation 6,5 fois plus rapide, soit quasiment proportionnelle à la vitesse.

Sur graphique du bas, où la cinétique de ségrégation est représentée en fonction du taux de déformation, nous avons choisi de tracer la même courbe de tendance sur les deux séries de données. Nous voyons que l'évolution est très proche pour les deux vitesses de déformation. On observe donc une dépendance quasi-identique du taux de ségrégation à la déformation pour les deux vitesses étudiées ici. Ce résultat est particulièrement important car il montre que ce n'est pas tant le temps de séjour à une température qui détermine l'ampleur de la ségrégation que le taux de déformation atteint à un temps donné.

### 3.3.3. Influence de la température : déformation à 450°C

Nous avons cherché également à caractériser l'influence de la température de déformation. La gamme possible de température est limitée dans les températures basses par la puissance de la machine de compression et dans les températures hautes par la survenue de la recristallisation dynamique pour des déformations plus faibles. Il a donc été choisi d'effectuer cette troisième campagne d'essais à la température de 450°C, qui offre un écart suffisant avec la température utilisée jusqu'à présent tout en permettant des déformations suffisantes avec notre matériel. La vitesse de compression est sensiblement la même que pour la première campagne, puisque ces échantillons ont été déformés en moyenne à la vitesse de  $5,2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Les données collectées sont représentées sur la Figure 39.

Nous observons là aussi, comme pour les séries de résultats après déformation à 550°C, que la ségrégation varie de façon linéaire avec le taux de compression.

Nous pouvons procéder comme précédemment et appliquer la loi simplifiée de McLean à ces résultats (voir la Figure 40). Nous obtenons alors un coefficient de diffusion apparent approximatif de  $3,5.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Cette valeur est à rapprocher de celle prévue par les travaux de Vladimirov [29] pour la température de 450°C qui est de  $2,25.10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Nous avons donc, à la température de 450°C, un facteur **150 000** entre les coefficients de diffusion avec et sans déformation. A titre d'illustration, nous obtenons une concentration intergranulaire en soufre de  $53 \text{ ng.cm}^{-2}$  après une déformation de 30 minutes. Pour obtenir la même ségrégation avec un recuit d'équilibre à la même température, cela nécessiterait pas loin de 16 années.

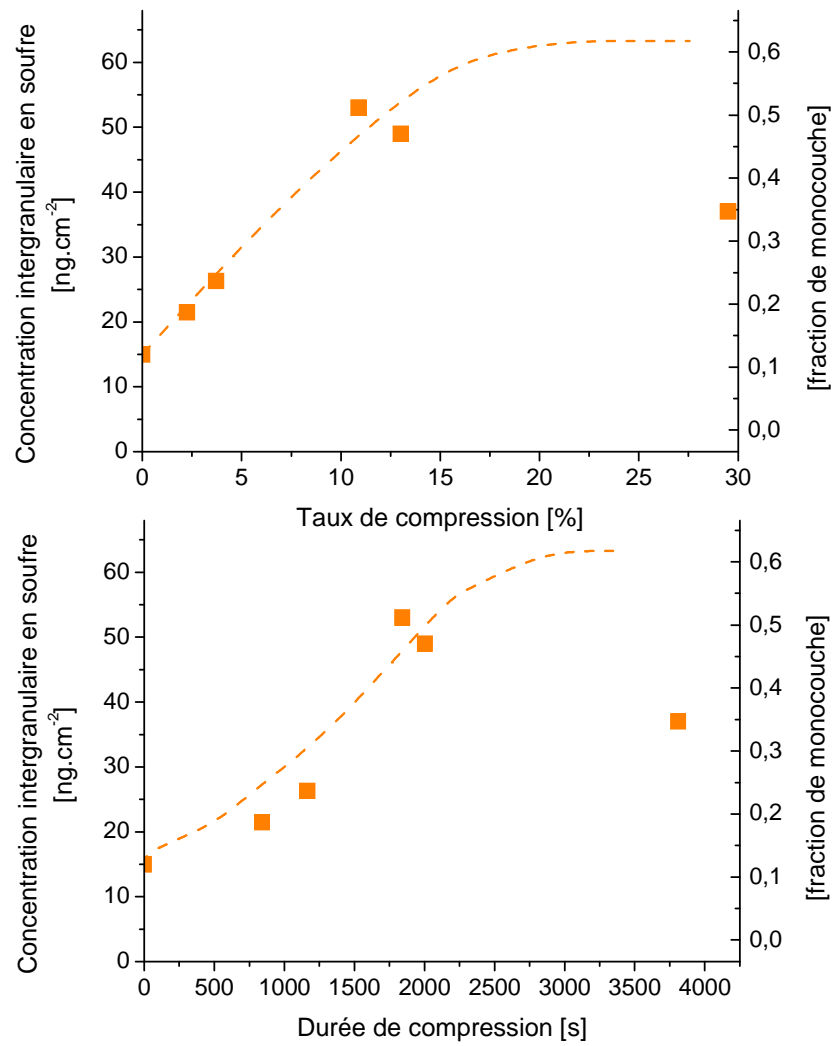


Figure 39 : Quantification du soufre dans les joints de grains d'échantillons comprimés à 450°C, à la vitesse de  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  représentés en fonction du taux de compression (haut) et de la durée de celle-ci (bas)

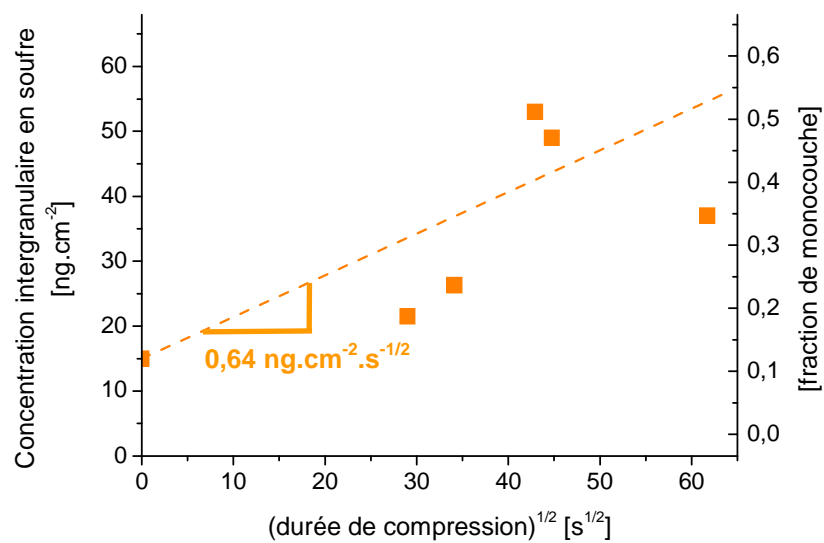
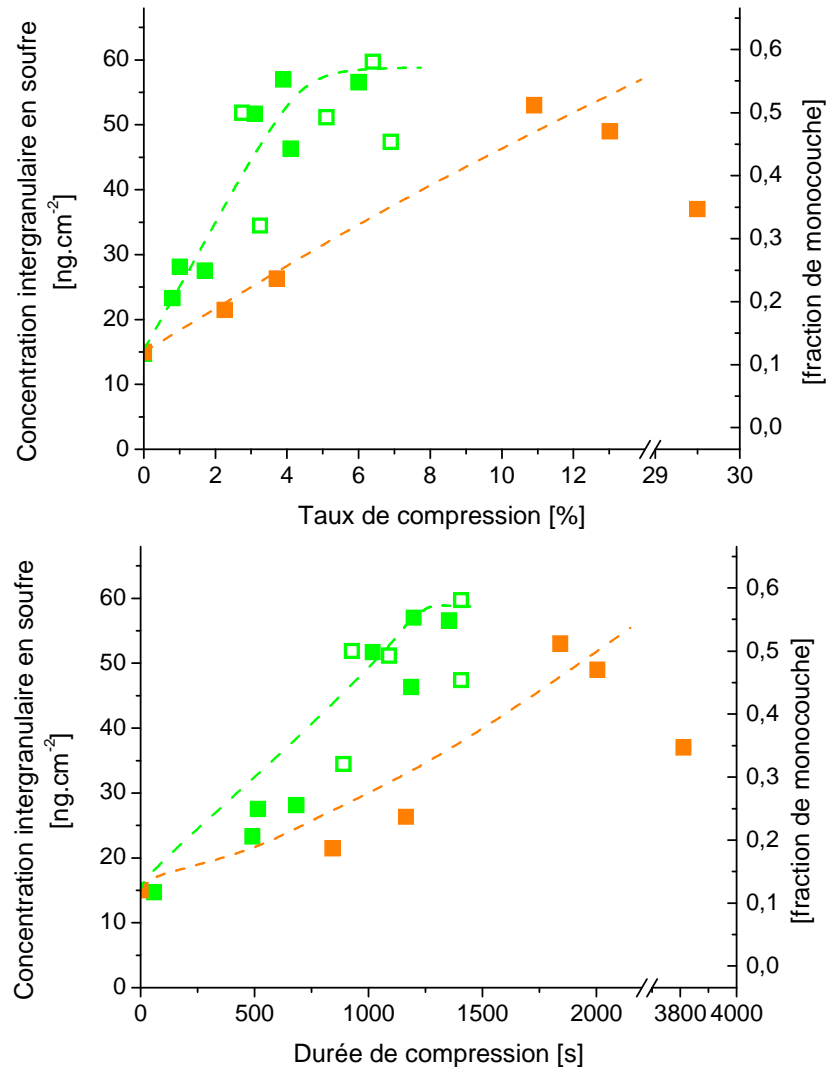


Figure 40 : Evolution de la concentration intergranulaire en soufre en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons comprimés à  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à 450°C

Nous pouvons également comparer avec les résultats des essais effectués à la même vitesse mais à 550°C. Les données sont réunies sur la Figure 41. Signalons que pour améliorer la lisibilité des figures une partie de l'axe des abscisses a été tronquée.



**Figure 41 : Comparaison des cinétiques de ségrégation obtenues sur les échantillons déformés à 550°C et à 450°C à respectivement  $3,9 \cdot 10^{-5}$  et  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Les résultats sont représentés en fonction de la déformation (haut) et de la durée de compression (bas)**

Il apparaît que les deux cinétiques sont très proches l'une de l'autre, puisque l'échelle des temps ne diffère que d'environ un facteur 2. Cela est très faible au regard de l'écart entre les coefficients de diffusion du soufre à 450°C et 550°C (respectivement  $2,25 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,86 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) qui est d'environ 80.

Ce résultat souligne une nouvelle fois l'importance du paramètre déformation. Nos observations montrent une très forte dépendance de la ségrégation à la déformation et une

plus faible dépendance au temps et à la température, tout au moins dans les plages de paramètres que nous avons étudiées.

#### 3.3.4. Ségrégation à température ambiante : déformation à 20°C

Une campagne d'essais a également été réalisée en effectuant les déformations à la température ambiante à des taux de compression compris entre 2 et 10%. Les échantillons ont été tractionnés dans l'azote liquide (77 K) et transférés dans le microscope électronique pour analyse par WDX. Cependant, au lieu d'être partiellement ou totalement fragile intergranulaire, la rupture s'est chaque fois révélée être entièrement ductile intragranulaire. Nous ne disposons donc pas de facettes intergranulaire qui permettrait une quantification du soufre contenu dans le joint de grain par les méthodes d'analyse de surface développées plus haut.

Cependant, nous avons vu dans le paragraphe 2.1.3 que c'est environ à partir d'un taux de 15% atomique de soufre dans le joint de grain que celui-ci devient moins résistant que le grain lui-même [53]. Nous pouvons donc en déduire qu'après déformation à température ambiante le taux de soufre ségrégué est au maximum de 15% atomique soit très proche du taux de ségrégation initial à  $t=0$ . En d'autres termes, même si nos techniques expérimentales ne nous permettent pas de mesurer le taux de ségrégation dans un échantillon après déformation à froid, nous sommes néanmoins en mesure d'affirmer que cette ségrégation est très faible.

#### 3.3.5. Comparaison globale des résultats

Une vue globale des principaux résultats est possible grâce à la Figure 42 sur laquelle nous avons réunis les cinétiques obtenues sur les échantillons déformés ainsi que la cinétique de recuit à 550°C en fonction du temps. Ce dernier est représenté par une échelle logarithmique en raison des écarts de plusieurs ordres de grandeur entre les différentes séries de données.

Notre travail a permis de reproduire mais surtout de quantifier le phénomène de ségrégation accélérée du soufre dans le nickel en cours de déformation. Celui-ci s'est révélé être fulgurant puisque, par exemple, la ségrégation est 150 000 fois plus rapide dans un échantillon déformé à 450°C à la vitesse de  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  que pour un simple recuit à la même température.

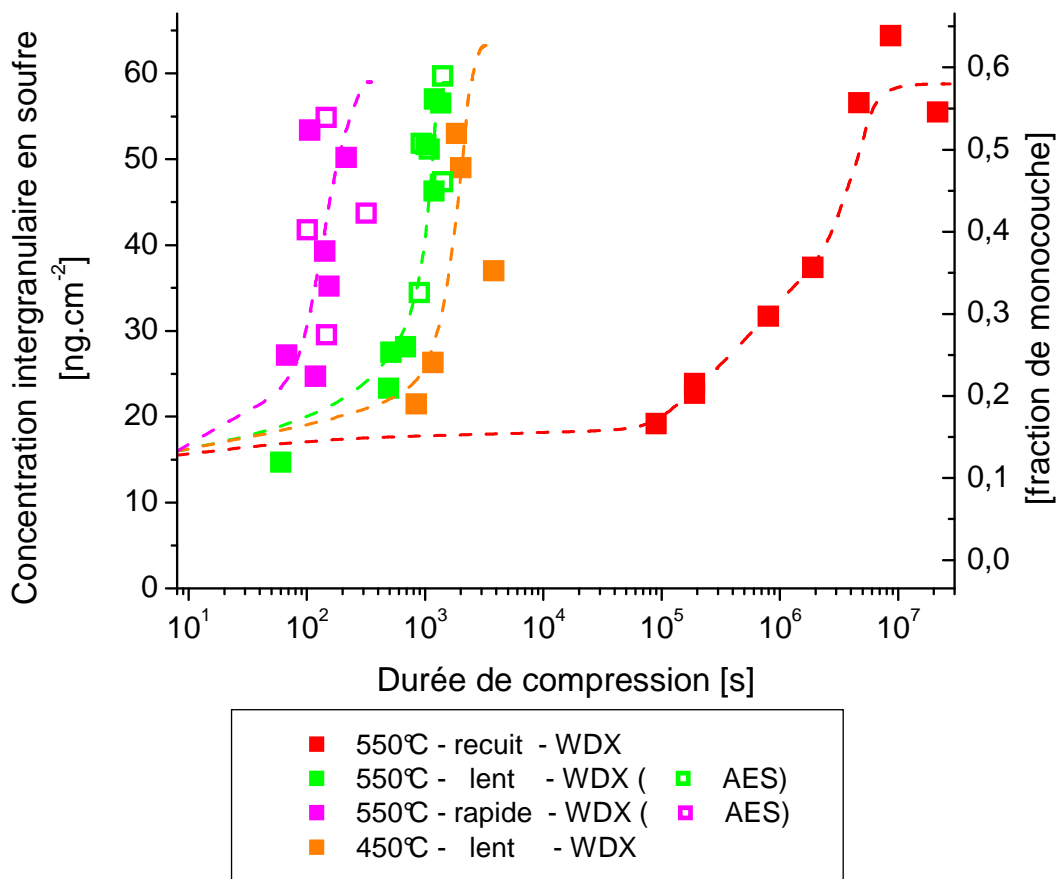


Figure 42 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre obtenues par recuit à 550°C ou par déformation à 550 et 450°C et à différentes vitesses de déformation

De plus, nous avons observé, de façon assez inattendue, que l'évolution de la ségrégation en cours de déformation est pour ainsi dire indépendante, dans les plages de paramètres explorées (450-550°C), du temps et de la température. En revanche, elle dépend de façon directe et quasiment linéaire du taux de déformation.

### 3.4. Microstructures de déformation

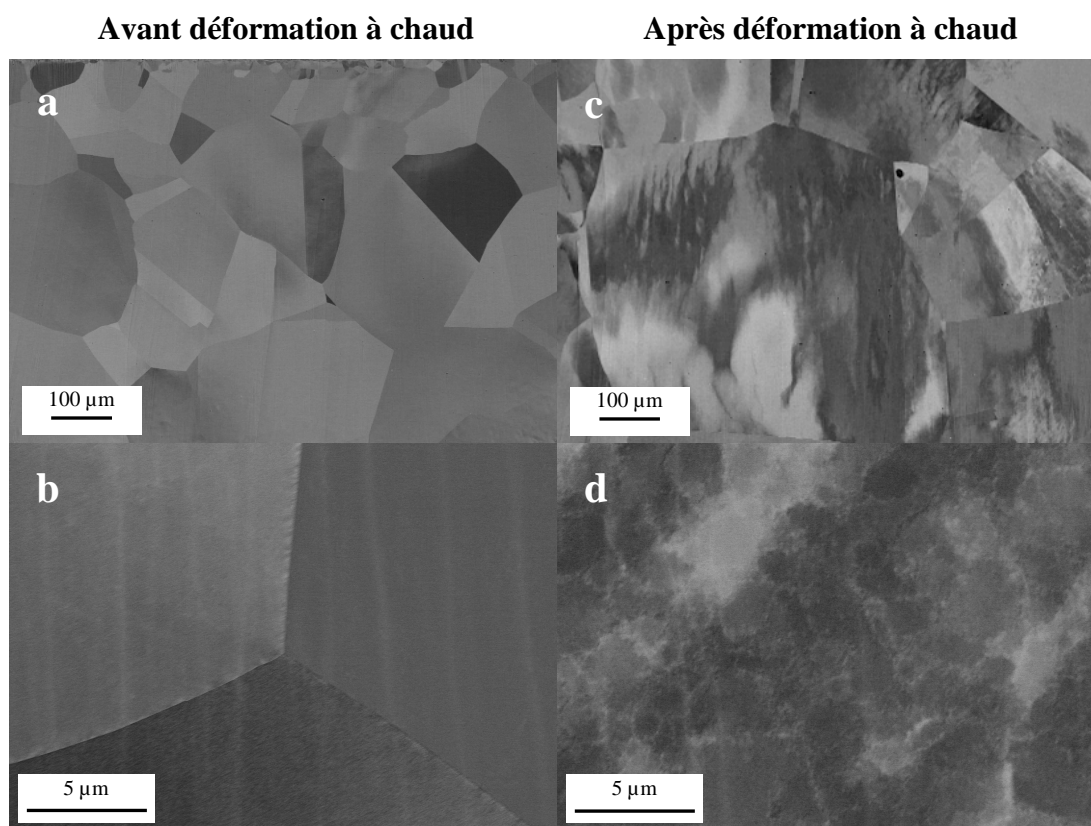
Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.1.1 traitant des dislocations, celles-ci peuvent, lors de leurs déplacements dans le matériau en cours de déformation, s'enchevêtrer les unes avec les autres et former ainsi des parois. Nous avons cherché à voir si une telle microstructure était présente dans notre matériau déformé.

Nous avons utilisé deux techniques de microscopie pour chercher à déterminer cette microstructure : la cartographie EBSD (voir 2.3.3) et l'imagerie par électrons rétrodiffusés



(voir 2.3.2). Dans les deux cas, les échantillons observés ont été préparés grâce à un polisseur ionique Cross Section Polisher SM-09010 de la marque Jeol.

L'avantage des images BSE est leur rapidité d'acquisition puisque l'image ne nécessite que de quelques secondes à quelques minutes, selon la résolution demandée. Il est donc facile d'explorer un échantillon. L'enregistrement d'une cartographie EBSD haute résolution comme celles présentées ici dure environ deux heures. Cependant, nous disposons alors de d'avantage d'informations puisque l'EBSD donne accès à des informations telles que les paramètres de maille ou la désorientation. Le choix de la technique dépendra donc du résultat recherché.



**Figure 43 :** Images en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de nickel avant (colonne de gauche) et après (colonne de droite) compression à 550°C et vitesse faible ( $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) jusqu'à une déformation de 1,81 %

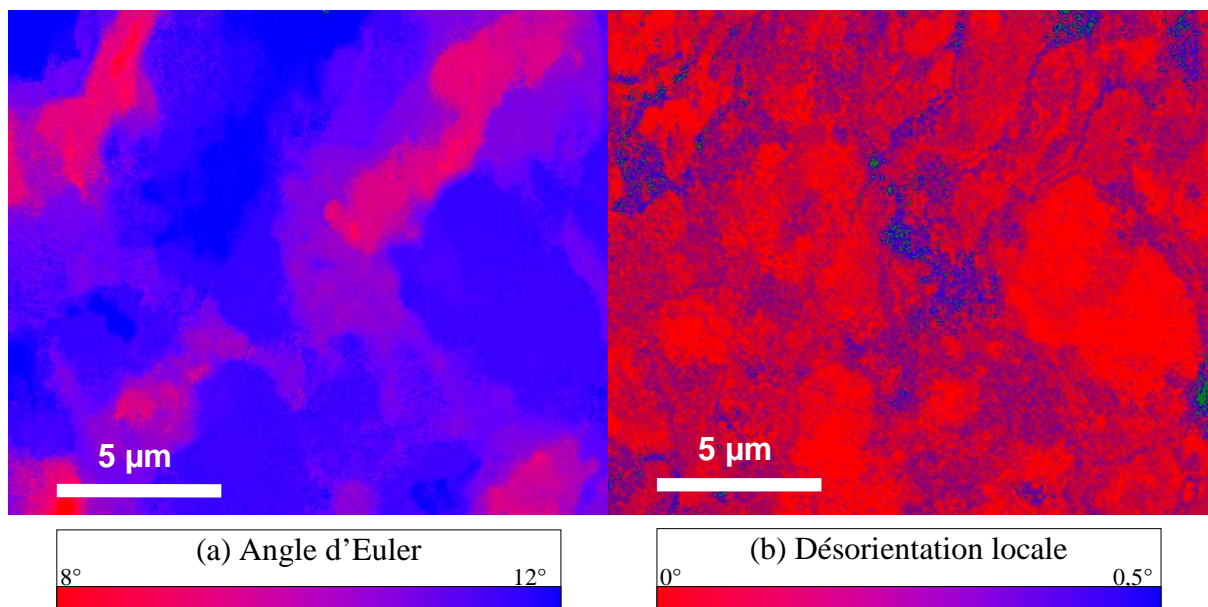
Les images réunies sur la Figure 43 ont été effectuées par imagerie par électrons rétrodiffusés ou BSE pour *BackScatter Electron*. Les échantillons étant préparés par polissage ionique ils sont suffisamment plans pour qu'aucun contraste de topographie ne soit visible. De plus, comme notre échantillon est homogène en composition, le contraste aura pour origine l'orientation cristalline (voir à ce sujet le paragraphe 2.3.2). Afin d'améliorer la qualité des images sans augmenter démesurément les temps d'acquisition nous avons travaillé à une

distance de travail de 5 mm, une tension d'accélération de 20 kV et un courant relativement élevé, entre 2 et 50 nA. Les photos présentées plus loin ont toutes été réalisées avec un courant de 20 nA.

Nous avons choisi de représenter en parallèle des images prises sur un échantillon avant (colonne de gauche) et après déformation à chaud (colonne de droite). Le second a subi une compression à 550°C à la vitesse de  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à un taux de compression de 1,81%. Les images a et c permettent une vision d'ensemble de l'échantillon avec un grandissement relativement faible (x80) et les images b et d permettent de comparer les deux échantillons à un grandissement plus important (x5 000).

Les images enregistrées sur l'échantillon non déformé ne montrent aucun contraste intragranulaire. A l'inverse, nous observons sur l'échantillon comprimé à chaud de fortes variations d'intensité de rétrodiffusion d'électrons sous forme de zébrures. A plus fort grossissement, nous distinguons des zones uniformes micrométriques. Il s'agit des cellules de dislocations que nous avons évoquées dans le paragraphe 1.1.1.

Nous pouvons désormais visualiser les cellules de dislocations formées dans notre matériau en cours de déformation. Nous allons chercher à mesurer la désorientation cristalline qu'elles impliquent par cartographie par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).



**Figure 44 : Cartographies EBSD haute résolution (0,05 μm) acquises sur un échantillon comprimé à 550°C et vitesse faible ( $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) jusqu'à une déformation de 1,81 %**

Les cartographies de la Figure 44 ont été effectuées sur le même échantillon que précédemment. La résolution spatiale est d'un point tous les 0,05 μm. L'image de gauche

représente la variation d'un des angles d'Euler sur la zone étudiée. Sur celle de droite l'échelle de couleur est fonction de la désorientation locale, c'est-à-dire que plus un point de mesure aura une orientation différente de celle des points adjacents et plus sa couleur tendra vers le bleu.

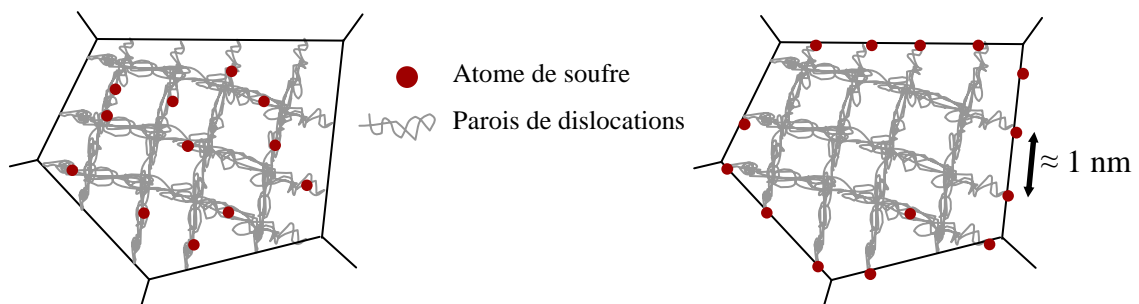
Les deux techniques montrent la présence de cellules de dislocations dans notre matériau, bien que faiblement déformé. Elles sont de taille micrométrique, et faiblement désorientées les unes par rapport aux autres (moins de  $0,5^\circ$ ).

# Chapitre 4

## Discussions

### 4.1. Les parois de dislocations comme courts-circuits de diffusion

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la déformation plastique du nickel se traduit par la création de dislocations. Celles-ci tendent à se regrouper en parois de taille nanométrique plus ou moins bien définies et organisées, formant des cellules de taille micrométrique, ainsi que nous l'avons schématisé sur la Figure 45.



**Figure 45 : Schématisation de la ségrégation intergranulaire du soufre par diffusion le long des parois de dislocations**

On peut s'interroger sur l'effet accélérateur potentiel des dislocations sur la diffusion du soufre, et donc sur la cinétique de ségrégation intergranulaire. Les défauts étendus des matériaux cristallins, tels que les dislocations et les interfaces, sont en effet considérés dans les ouvrages de référence sur la diffusion à l'état solide [18] comme des « courts-circuits ». Autrement dit, ils sont considérés comme des chemins où la diffusion est plus rapide que dans le cristal parfait, aussi parfois appelé le volume.

L'étude de la diffusion dans les « milieux limités », pour reprendre l'expression de Philibert [18], distingue généralement trois cas, selon les contributions respectives de la diffusion en volume et de la diffusion le long des courts-circuits. Cette classification, allant de A à C, a été initiée par Harrison [83] en 1961. Le régime noté C correspond au cas où la diffusion en volume est négligeable par rapport à la diffusion le long des courts-circuits. Ce régime présente l'avantage d'être simple à traiter au plan mathématique. On admet en général qu'un processus relève du régime C si, pour un couple temps-température donné, la distance de diffusion en volume est du même ordre de grandeur ou inférieure à la taille transversale des courts-circuits.

Admettons qu'une dislocation (ou une paroi de dislocations) ait une taille nanométrique et intéressons-nous à la cinétique de ségrégation intergranulaire du soufre mesurée en cours de compression à 450°C (Figure 39). Nous avons vu grâce à nos résultats expérimentaux qu'il suffit de 30 minutes de compression à 450°C pour atteindre la concentration d'équilibre en soufre dans les joints de grains. Une approximation de la distance de diffusion du soufre dans le nickel en volume pendant 30 minutes à 450°C est donnée par :

$$d = \sqrt{Dt} \approx 6.10^{-7} \text{ cm} \approx 6 \text{ nm} \quad \text{Eq. 35}$$

$d$  : Distance parcourue par le soufre [cm]

$D$  : Coefficient de diffusion du soufre =  $2,25.10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  [29]

$t$  : Temps [s]

On peut donc raisonnablement admettre que, dans l'hypothèse où les dislocations agiraient ici comme des courts-circuits de diffusion, le processus relèverait du régime C, ou peu s'en faut. En d'autres termes, la diffusion du soufre vers les joints de grains se ferait très majoritairement le long des courts-circuits.

On peut alors écrire simplement la loi cinétique de la ségrégation en remplaçant dans la loi de McLean le coefficient de diffusion en volume par le coefficient de diffusion le long des courts circuits (ici les dislocations) :

$$\mu(t) = 4 \times C_v \times \sqrt{\frac{D_{cc} \times t}{\pi}} \quad \text{Eq. 36}$$

$\mu(t)$  : Concentration en soufre dans le joint de grain à un temps  $t$  [ $\text{ng.cm}^{-2}$ ]

$C_v$  : Concentration volumique en soufre [ $\text{ng.cm}^{-3}$ ]

$D_{cc}$  : Coefficient de diffusion du soufre le long des courts circuits [ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$t$  : Temps [ $\text{s}$ ]

Cette équation est très simple, puisqu'elle ne fait même pas intervenir la densité de courts-circuits. La conséquence est que ni la déformation ni la vitesse de déformation n'interviennent, même implicitement. La seule hypothèse qui doit être vérifiée pour que l'équation Eq. 36 soit vérifiée est que les atomes de soufre doivent être, à tout instant, situés majoritairement sur les courts-circuits de diffusion.

Si nous confrontons l'hypothèse de ségrégation le long des dislocations jouant le rôle de courts-circuits de diffusion, qui se traduit par l'équation Eq. 36, avec nos résultats expérimentaux, plusieurs incohérences apparaissent :

- L'équation prédit une évolution de la ségrégation en fonction de la racine carrée du temps, ce qui n'est pas conforme aux résultats expérimentaux, notamment ceux des représentés sur la Figure 35 pour les résultats obtenus après compression à 550°C et  $3,9.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et ceux de la Figure 40 obtenus après compression à 450°C et  $5,2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .
- Deuxièmement, cette équation fait intervenir le coefficient de diffusion le long des courts-circuits ; on s'attendrait donc à une forte dépendance de la cinétique à la température, ce qui est contradictoire avec les cinétiques, quasi-identiques, mesurées en cours de compression à 450°C et 550°C (voir la Figure 41).
- Enfin, cela implique une indépendance de la cinétique de ségrégation à la vitesse de déformation. Cela est contraire aux résultats obtenus à 550°C pour deux vitesses de compression différentes (Figure 38, bas), qui eux montrent une cinétique de ségrégation presque dix fois plus rapide lorsque la vitesse de déformation est dix fois plus grande.

Tout ceci nous conduit à penser que la diffusion le long des courts-circuits que constituent les dislocations ou les parois de dislocations n'est pas le phénomène-clé permettant d'expliquer nos résultats expérimentaux. Par conséquent, il nous a semblé superflu de pousser plus avant cette hypothèse, par exemple en ajoutant une contribution de diffusion en volume, passant ainsi d'un régime C à B, ou encore en affinant l'étude microstructurale afin d'étudier plus précisément la répartition des dislocations dans le matériau en cours de déformation à chaud.

Comme nous le verrons au paragraphe suivant, nous nous sommes intéressés par la suite à l'effet des lacunes de déformation plastique sur la diffusion, effet qui permet, de notre point de vue, d'interpréter de façon satisfaisante l'essentiel de nos résultats expérimentaux.

## **4.2. Ségrégation accélérée par la présence de lacunes en sursaturation**

### **4.2.1. Présentation du modèle**

Notre seconde hypothèse repose sur la création, par la déformation, de lacunes en sursaturation et leur influence sur l'accélération de la diffusion du soufre. Dans le paragraphe 1.1.2, nous avons détaillé les équations permettant de connaître la concentration en lacunes dans un matériau en fonction de son histoire thermo-mécanique.

Nous avons également souligné que le coefficient de diffusion du soufre dans le nickel est directement proportionnel à la concentration en lacunes (paragraphe 1.1.2.4). Il est donc tout à fait possible, en suivant le raisonnement développé, entre autres, par Militzer [17], de calculer le coefficient de diffusion du soufre en fonction des déformations et des cycles thermiques subis par le matériau.

La cinétique de ségrégation interfaciale du soufre découlant de ce modèle est obtenue en utilisant la modélisation de Darken-du Plessis que nous avons présentée dans le paragraphe 1.2.5.2. Nous remplaçons simplement le coefficient de diffusion du soufre « classique » par celui déduit de la concentration en lacunes. Notons que ce n'est alors plus une valeur fixe mais qu'elle varie au cours du temps et de la déformation.

### **4.2.2. Exemple d'application**

Afin d'illustrer cette explication, nous allons nous appuyer sur le cas précis d'un échantillon déformé à 550°C à la vitesse de  $3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  pendant 1800 s pour un taux de déformation final de

12,2 %. Nous allons pouvoir calculer la cinétique de ségrégation intergranulaire du soufre vers le joint de grain en fonction du temps.

Les symboles sont définis dans le paragraphe 1.1.2 où figurent également des détails sur les équations utilisées.

Nous commençons par enregistrer la contrainte et la déformation en cours de compression à chaud de l'échantillon, obtenant les courbes présentées sur la Figure 46.

Nous pouvons noter sur le graphique de contrainte en fonction du temps (à gauche sur la Figure 46) que la baisse de la contrainte à partir de  $t = 1700$  s indique la survenue probable de recristallisation dynamique. Précisons à nouveau ici que l'ensemble des échantillons présentés précédemment ont subi des déformations moins importantes et n'ont donc pas été sujets à la recristallisation dynamique.

La densité de dislocations dans le matériau est calculée pour chaque instant de la déformation en fonction de la contrainte subie en utilisant l'équation suivante que nous avons introduite au chapitre 1 :

$$\rho = \left( \frac{\sigma}{\alpha m b \mu} \right)^2 \quad \text{Eq. 1}$$

$\rho$  : Densité de dislocations ou longueur de dislocation par unité de volume [ $m^{-2}$ ]

$\sigma$  : Contrainte subie par le matériau [Pa]

$\alpha$  : Constante voisine de 0,5

$m$  : Facteur de Taylor ( $m=3,06$  pour les métaux cfc)

$b$  : Vecteur de Burger [m]

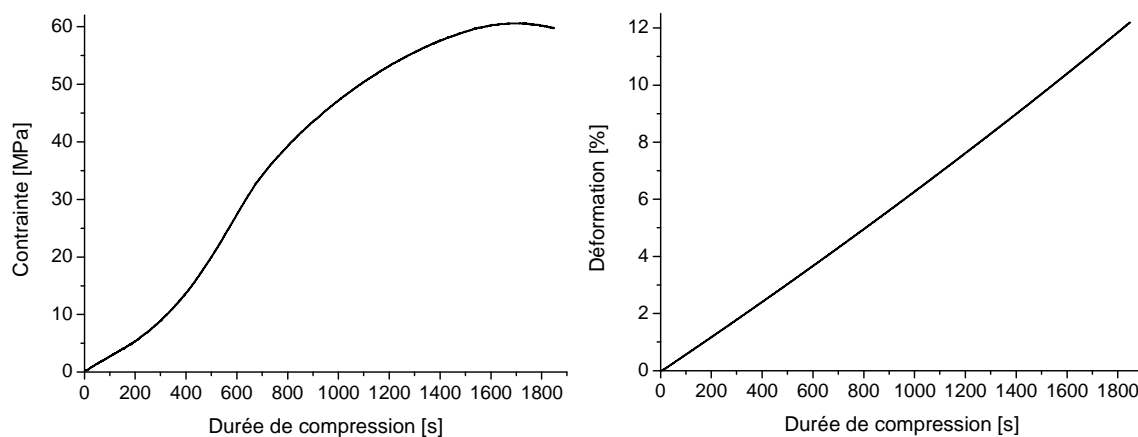
$b = a \frac{\sqrt{2}}{2}$  dans les métaux cfc, avec  $a$  le paramètre de maille

$\mu$  : Module de Coulomb [Pa]

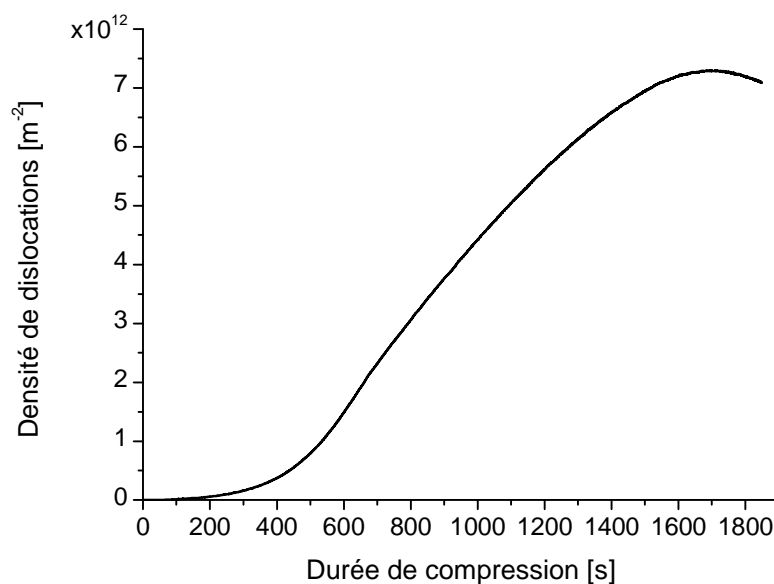
Notons que le module de Coulomb varie en fonction de la température, les données numériques figurent dans le paragraphe 2.1.1 traitant du système nickel – soufre. La Figure 47



représente l'évolution de la densité de dislocations au cours de la déformation à chaud dans notre exemple.



**Figure 46 : Courbes de contrainte (à gauche) et de déformation (à droite) enregistrées en cours de compression à chaud**



**Figure 47 : Evolution de la densité de dislocations au cours d'une déformation "lente" à 550°C**

L'étape suivante consiste à calculer la concentration en lacunes  $C_l$  au cours de la déformation, en reprenant pour cela les équations présentées plus haut à savoir :

$$\frac{dC_l}{dt} = \chi \frac{\sigma \cdot \Omega_0}{G_f} \dot{\varepsilon} - \frac{D_l \rho}{\kappa^2} C_l - \frac{D_l}{L^2} C_l \quad \text{Eq. 7}$$

$C_l$  : Concentration en lacunes

$\chi$  : Constante [sans unité]  $\approx 0,1$

$\sigma$  : Contrainte [ $N.m^{-2}$ ] Enregistrée

$\Omega_0$  : Volume atomique [ $m^3$ ]  $4,36.10^{-29} m^3$

$G_f$  : Energie de formation de la lacune [ $J$ ]  $1,6 \text{ eV} = 2,56.10^{-19} J$

$\dot{\varepsilon}$  : Vitesse de déformation [ $s^{-1}$ ] Enregistrée

$D_l$  : Coefficient de diffusion de la lacune [ $m^2.s^{-1}$ ] voir Eq. 5

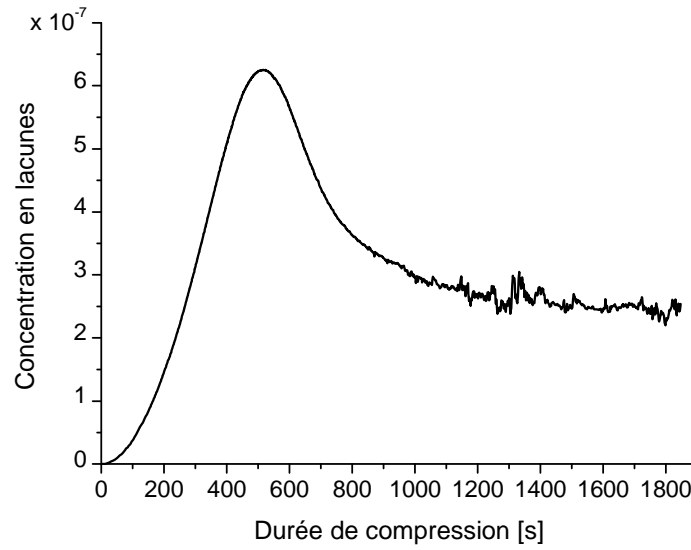
$\rho$  : Densité de dislocations [ $m^{-2}$ ] voir Eq. 1

$\kappa$  : Paramètre structural de distribution des dislocations allant  
de 1 (répartition uniforme) à 10 (dislocations en cellules) 10

$L$  : Taille de grain  $260 \mu m$

L'intégration de l'équation Eq. 7 donne la courbe de concentration de lacunes en cours de déformation, qui est présentée sur la Figure 48.

La courbe indique que la concentration en lacunes lors de la déformation à chaud connaît un pic à  $6.10^{-7}$  avant de redescendre pour tendre vers une valeur stable proche de  $2.10^{-7}$ . La concentration en lacunes est une compétition entre création, par la déformation, et annihilation. Dans les premiers temps, la déformation génère une forte quantité de lacunes alors que les puits (dislocations) sont encore peu nombreux. Ceci conduit à une concentration élevée en lacunes. Au fur et à mesure que la densité de dislocations, et donc en puits de lacunes, augmente, la concentration en lacunes diminue et tend vers un plateau, situation où création et annihilation sont en équilibre.



**Figure 48 : Evolution de la concentration en lacunes au cours d'une déformation « lente » à 550°C**

La troisième et dernière étape consiste à convertir ce résultat en coefficient de diffusion au cours du temps et à simuler la ségrégation interfaciale du soufre en cours de déformation. Nous allons pour cela reprendre la relation décrite au paragraphe 1.1.2.4 concernant le lien entre concentration en lacunes et diffusion :

$$D_s = fa^2w_2C_l \quad \text{Eq. 8}$$

$D_s$  : Coefficient de diffusion du soluté [ $m^2.s^{-1}$ ]

$f$  : Facteur de corrélation

$a$  : Paramètre de maille [ $m$ ]

$w_2$  : Fréquence d'échange lacune-soluté [ $s^{-1}$ ]

$C_l$  : Fraction atomique de lacunes [sans unité]

Le produit  $P = fa^2w_2$  ne dépend que de la température. Nous avons donc, à une température donnée, proportionnalité entre le coefficient de diffusion du soluté et la concentration en lacunes.

Nous pouvons alors comparer, pour une même température, les coefficients de diffusion du soufre sans ou avec déformation, que l'on notera respectivement  $D_s^{eq}$  et  $D_s^{def}$ .

$$D_s^{eq} = P \times C_l^{eq}$$

$$D_s^{def} = P \times C_l^{def}$$

Eq. 37

$$\underline{\text{Soit}} : D_s^{def} = D_s^{eq} \frac{C_l^{def}}{C_l^{eq}}$$

Le coefficient de diffusion du soufre dans le nickel à l'équilibre est donné par l'équation :

$$D_s^{eq} = D_0 \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Eq. 13

La concentration en lacunes à l'équilibre s'obtient par la relation :

$$C_l^{eq} = \exp\left(\frac{-G_l^F}{kT}\right)$$

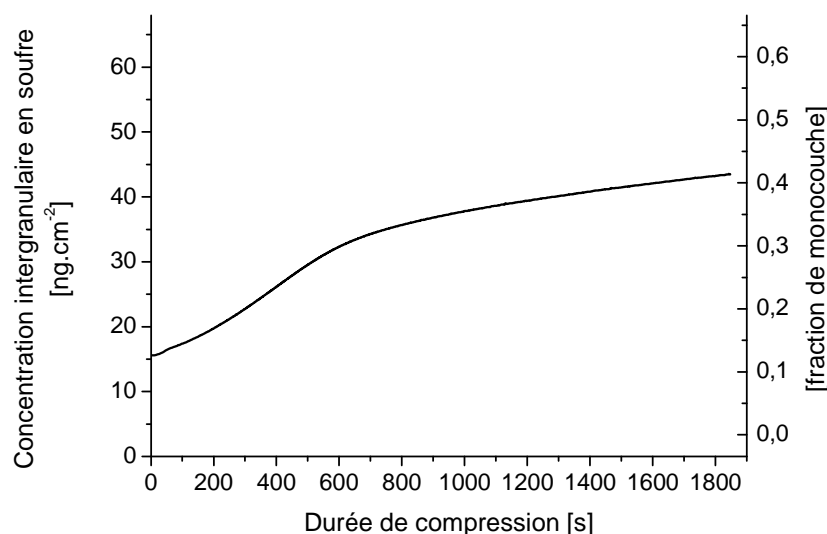
Eq. 2

Dans le cas d'une déformation à 550°C, nous obtenons alors le résultat numérique suivant nous permettant de relier concentration en lacune et coefficient de diffusion en cours de déformation :

$$D_s^{def} \cong 1,2.10^{-4} \times C_l^{def}$$

Eq. 38

Ces paramètres sont intégrés à un programme utilisant la modélisation selon Darken – du Plessis (voir à ce sujet le paragraphe 1.2.5.2). Nous obtenons ainsi la cinétique de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel en cours de déformation en prenant en considération les lacunes générées par celle-ci selon le modèle que nous venons de décrire. La courbe correspondant à notre exemple est tracée sur la Figure 49.



**Figure 49 : Cinétique de ségrégation intergranulaire du soufre dans un modèle retenant la présence de lacunes en sursaturation pour expliquer la ségrégation accélérée en cours de déformation**

La Figure 50 synthétise les différentes étapes du modèle que nous venons de développer en l'appliquant au cas de notre exemple, à savoir une compression à la température de 550°C et la vitesse de  $3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Les courbes correspondantes sont tracées en vert sur la figure et comparées avec les données obtenues pour un recuit à la même température (en rouge).

La Figure 50(d) montre l'évolution au cours du temps de la concentration en lacunes. On observe qu'au-delà d'environ 200 s, on atteint un régime stationnaire caractérisé par une concentration en lacunes proche de  $10^{-7}$  soit environ 0,1 ppm. Cette concentration est plusieurs milliers de fois supérieure à la concentration d'équilibre à 550°C. La Figure 50 (e) présente l'évolution du coefficient de diffusion du soufre au cours de la déformation. Comme il y a proportionnalité stricte entre la concentration en lacunes et le coefficient de diffusion (voir 1.1.2.4 p.4), l'allure des courbes sur la Figure 50 (e) représentant le coefficient de diffusion est similaire à celle de la Figure 50 (f) correspondant à la concentration en lacunes.

Nous pouvons remarquer également qu'en cours de déformation lorsque le régime stationnaire est atteint nous avons un coefficient de diffusion qui est quelques milliers de fois supérieur au coefficient de diffusion de recuit simple. Ce facteur de quelques milliers se retrouve sur l'échelle des temps des cinétiques de ségrégation présentées sur la Figure 50 (g).

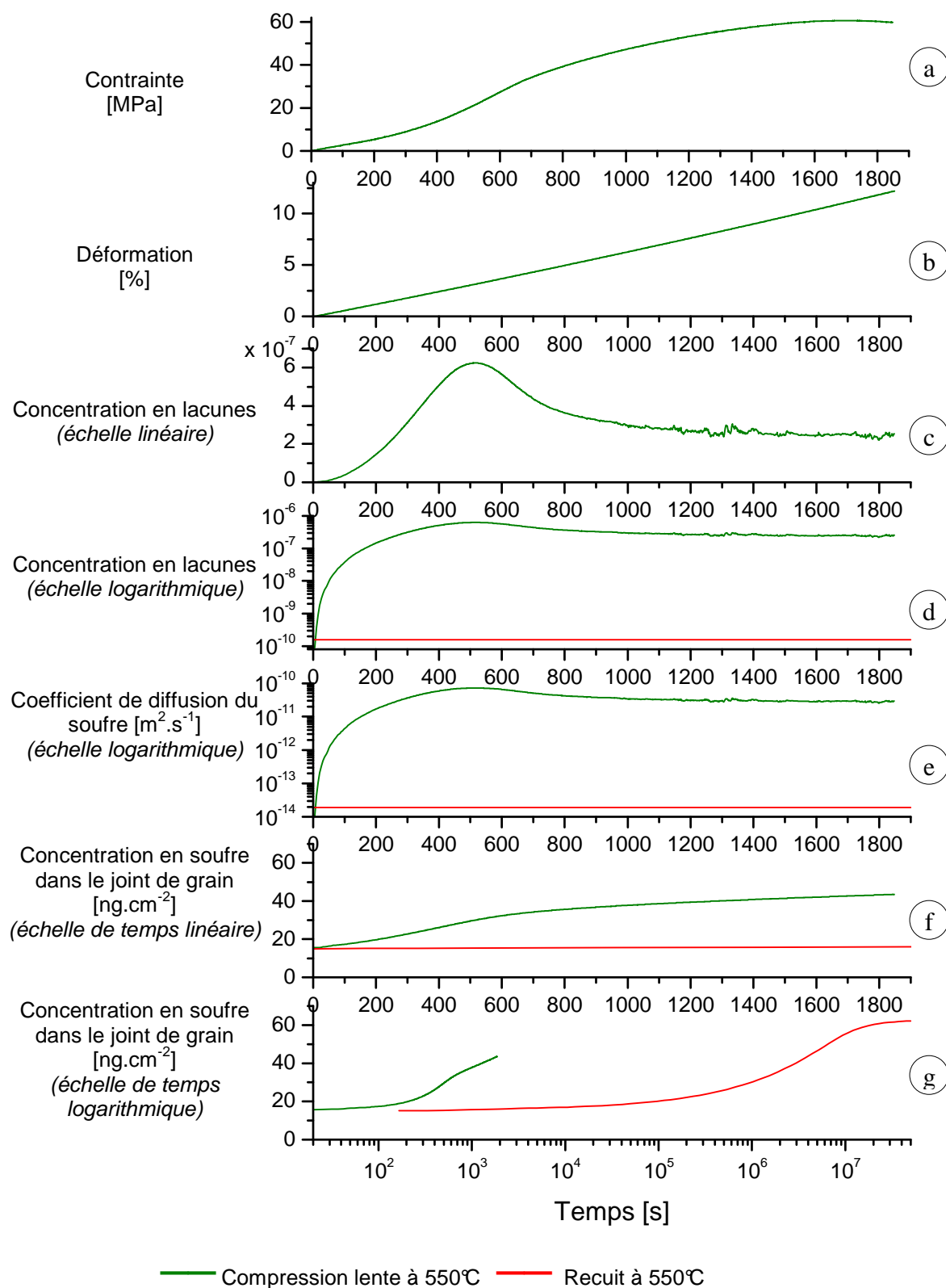
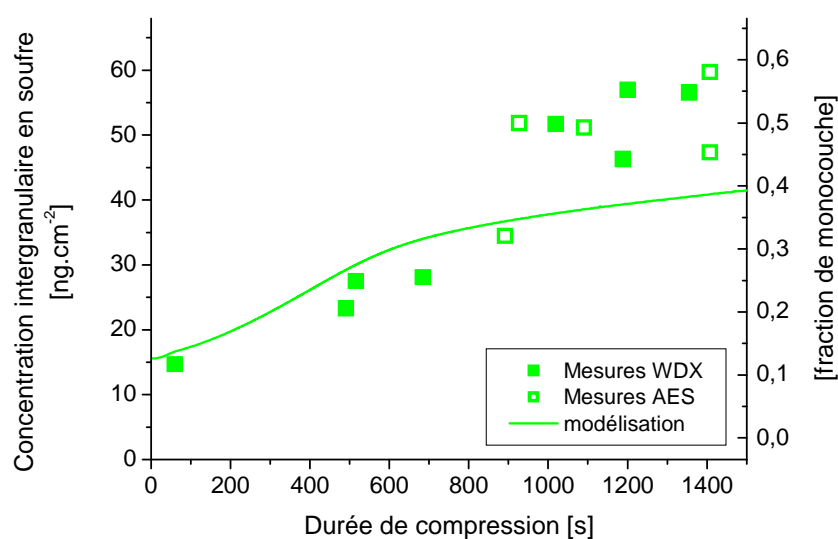


Figure 50 : Synthèse du modèle expliquant la ségrégation accélérée par la présence de lacunes en sursaturation appliqué à la compression lente ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) à 550°C et comparaison avec le cas d'un recuit à la même température.

### 4.2.3. Comparaison du modèle avec les résultats expérimentaux

#### 4.2.3.1. Echantillons déformés lentement à 550°C

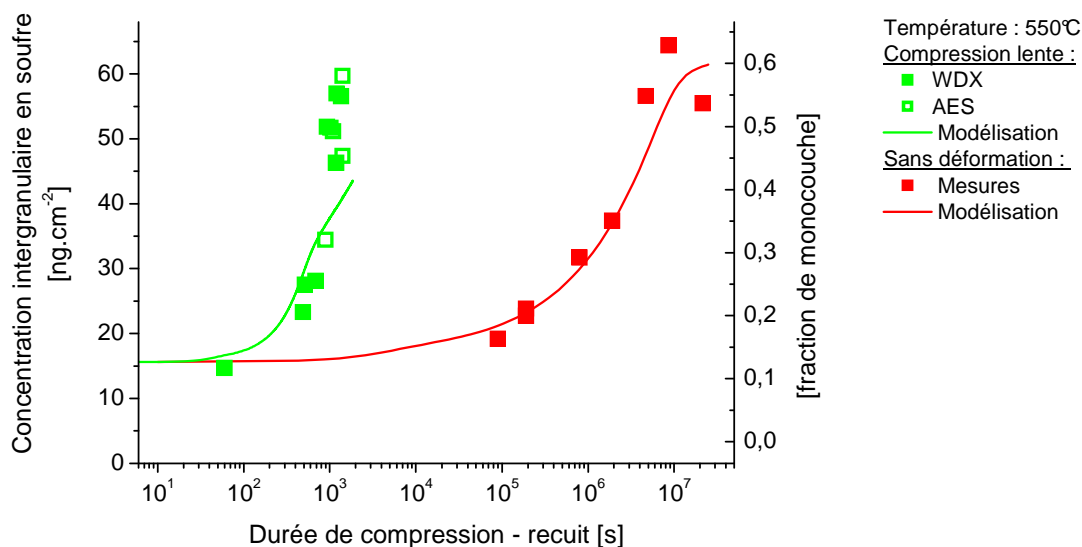
Nous sommes désormais en mesure de réunir sur une même figure (Figure 51) le résultat de notre modèle avec les résultats expérimentaux présentés plus haut. Précisons que toutes les valeurs numériques des paramètres d'entrée du modèle sont issues de la littérature et qu'aucune d'entre elles n'a ici été ajustée.



**Figure 51 : Comparaison entre la courbe obtenue selon le modèle de ségrégation avec lacunes en sursaturation et les points expérimentaux, pour une compression lente à 550°C.**

L'adéquation est visiblement très acceptable entre notre modèle et les mesures expérimentales. La pente de la courbe, autrement dit le coefficient de diffusion du soufre, correspond d'une façon très correcte à l'allure générale dessinée par les points de mesure.

Pour rendre plus précisément compte de la pertinence de ce modèle, il convient d'y adjoindre sur un même graphique les résultats que nous avons obtenus pour une température identique mais sans déformation des échantillons, ce qui a été effectué sur la Figure 52.



**Figure 52 : Concentration intergranulaire en soufre mesurée sur des échantillons déformés lentement à 550°C (points verts) ou recuits (points rouges) représentée en fonction du logarithme de la durée de compression ou de recuit. Comparaison avec la modélisation classique pour les recuits (trait rouge) et avec le modèle de diffusion accélérée par les lacunes en sursaturation (trait vert).**

Pour des questions de lisibilité nous avons choisi une échelle logarithmique pour le temps. Les points représentent les valeurs expérimentales du taux de ségrégation et les traits pleins les modélisations. Le trait rouge est obtenu en considérant un coefficient de diffusion constant issu de la littérature, le vert correspond au modèle en cours de discussion.

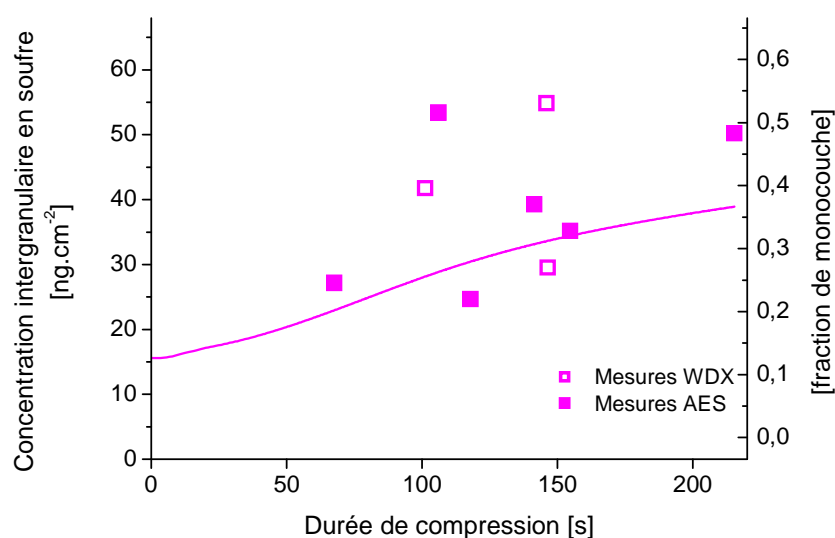
Nous voyons alors clairement que, même si notre modèle pouvait sur la figure précédente sembler ne pas correspondre parfaitement aux mesures, il reproduit fidèlement, sur une échelle de temps logarithmique, le mécanisme de ségrégation accélérée que nous cherchions à caractériser.

#### 4.2.3.2. Echantillons déformés rapidement à 550°C

Nous pouvons également appliquer ce modèle à notre deuxième série de mesures, à savoir des compressions à 550°C à une vitesse dix fois plus importante. La Figure 53 représente les mesures de concentration intergranulaire en soufre sur des échantillons comprimés à vitesse élevée à 550°C ainsi que la courbe correspondant au modèle que nous venons de décrire.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la dispersion expérimentale est plus importante sur cette deuxième série de résultats, la tendance globale est moins visible. Par conséquent, la correspondance entre le modèle et les mesures ressort moins clairement sur la Figure 53 que pour la série précédente.





**Figure 53 : Comparaison entre la courbe obtenue selon le modèle de ségrégation avec lacunes en sursaturation et les points expérimentaux, pour une compression rapide à 550°C.**

Comme pour les mesures à plus faible vitesse, nous pouvons tracer sur un même graphique ces données ainsi que celles correspondant aux échantillons recuits (Figure 54). Tout comme ce fut le cas pour la première série de résultats, nous avons ici une bonne correspondance entre les points expérimentaux et la courbe calculée qui découle du modèle ainsi qu'une reproduction correcte par la modélisation du phénomène de ségrégation intergranulaire accélérée en cours de déformation.

Le modèle reproduit également l'accélération de la ségrégation lorsqu'on déforme plus rapidement le matériau. La Figure 55 représente la concentration en lacunes prévue par le modèle discuté, appliqué à nos conditions de déformation. Ainsi que l'on peut le voir sur ce graphique, le modèle prévoit une multiplication par 10 de la concentration en lacunes en régime stationnaire lorsqu'on multiplie par 10 la vitesse de déformation, et donc une cinétique environ dix fois plus rapide de ségrégation. L'influence de la vitesse de déformation sur la concentration en lacunes se comprend aisément en examinant l'équation Eq. 7 qui décrit la concentration en lacunes en cours de déformation. En régime stationnaire, on voit aisément que la concentration en lacunes  $C_L$  est proportionnelle à la vitesse de déformation. Multiplier la vitesse de déformation par dix revient donc à multiplier aussi la concentration en lacunes par dix, à la condition que le régime stationnaire soit atteint. On s'attend donc à avoir une cinétique de ségrégation presque 10 fois plus rapide à  $3,9.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  qu'à  $3,8.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Pour rappel, les cinétiques expérimentales ont mis en évidence un rapport 6,5 entre les vitesses de ségrégation obtenues à ces deux vitesses.

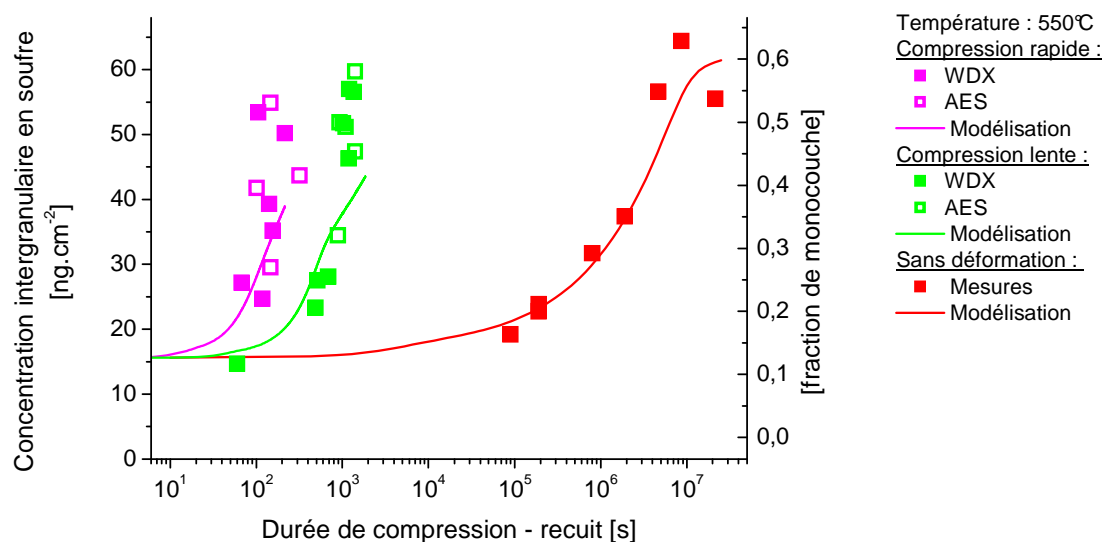


Figure 54 : Concentration intergranulaire en soufre mesurée sur des échantillons déformés lentement (points verts), rapidement (points roses) ou recuits (points rouges) à  $550^\circ\text{C}$  représentée en fonction du logarithme de la durée de compression ou de recuit. Comparaison avec la modélisation classique pour les recuits (trait rouge) et notre modèle de diffusion accélérée par les lacunes en sursaturation pour les échantillons déformés (traits verts et violets).

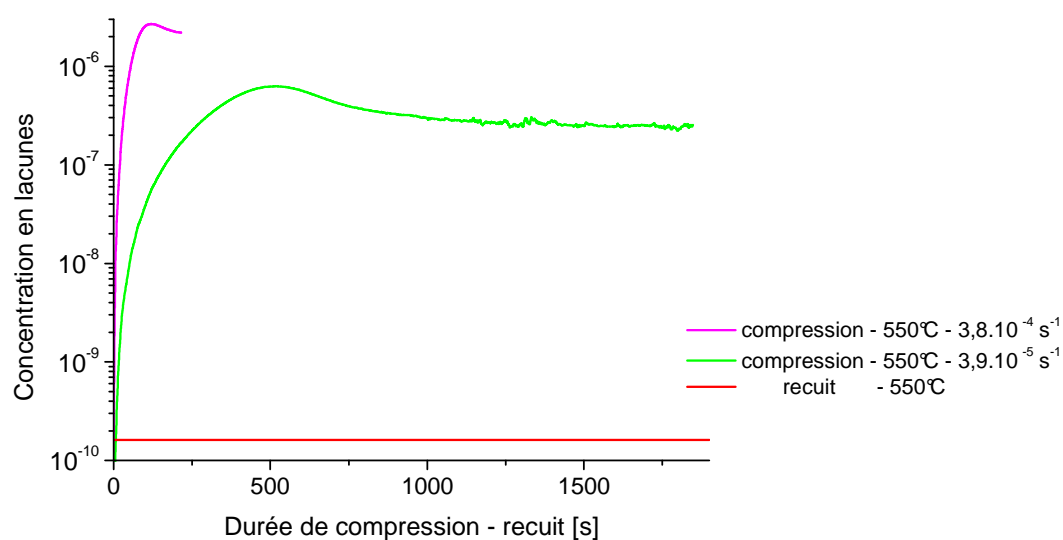


Figure 55 : Calcul de la concentration en lacunes en cours de déformation à la température de  $550^\circ\text{C}$  et les vitesses de  $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et comparaison avec la concentration de lacunes d'origine thermique

La Figure 56 présente l'évolution de la ségrégation à 550°C en fonction non plus du temps mais de la déformation, et ce pour les deux vitesses de sollicitation testées. On retrouve ici aussi un accord raisonnable entre les points expérimentaux et le modèle. En particulier, le modèle décrit bien, pour les deux vitesses, des évolutions de la ségrégation en fonction du taux de déformation assez proches.

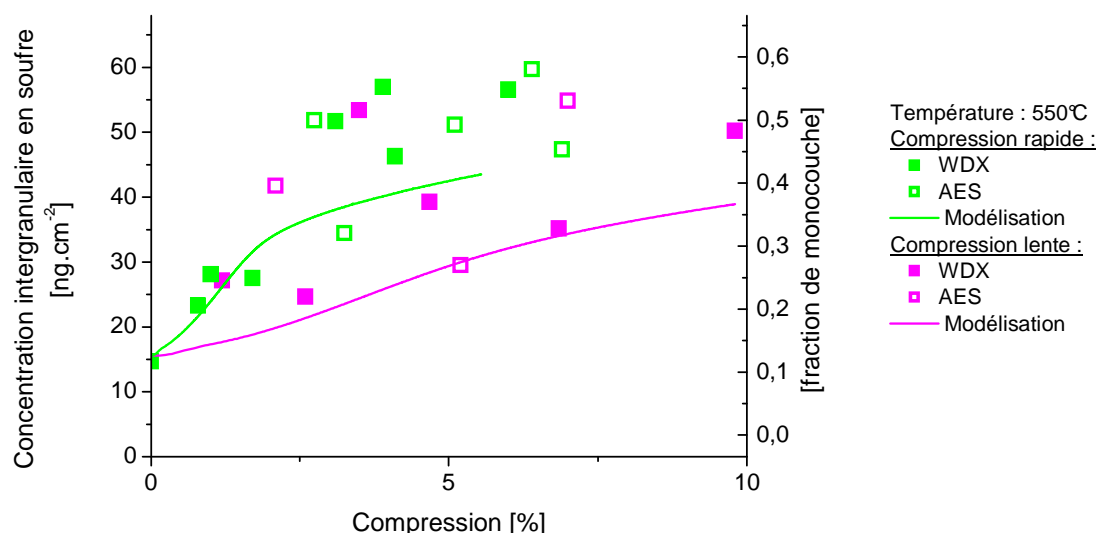


Figure 56 : Représentation en fonction de la compression de la concentration intergranulaire en soufre mesurée sur des échantillons déformés à 550°C à deux vitesses et comparaison avec les courbes issues du modèle de ségrégation avec lacunes en sursaturation

#### 4.2.3.3. Echantillons déformés lentement à 450°C

Enfin, nous pouvons tester notre modèle sur notre dernière série de mesures, à savoir les compressions effectuées à 450°C. La courbe obtenue ainsi que les mesures effectuées sont réunies sur le graphique de la Figure 57.

Cette fois encore, le modèle correspond correctement aux mesures effectuées même si il semble surestimer légèrement la ségrégation intergranulaire du soufre alors qu'il tendait plutôt à la sous-estimer sur les résultats à 550°C.

Il est intéressant de comparer ce résultat à ceux obtenus pour la première série, qui ne diffère de celle-ci que par la température qui est 100°C plus élevée. Les valeurs sont réunies sur la Figure 58 en fonction de la durée de recuit. Une des données étant quelque peu isolée, pour améliorer la lisibilité du graphique une partie de l'axe du temps a été retirée.

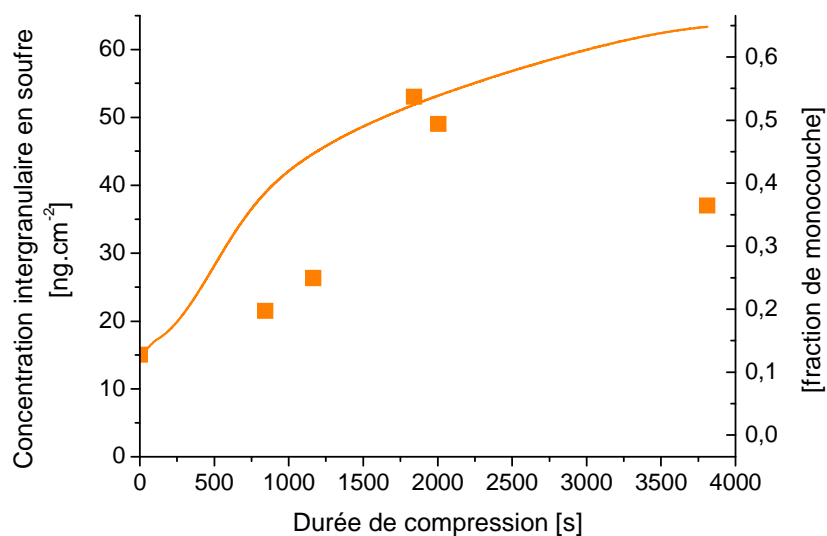


Figure 57 : Comparaison entre la courbe obtenue selon le modèle de lacune en sursaturation et les points expérimentaux, pour une compression lente à 450°C.

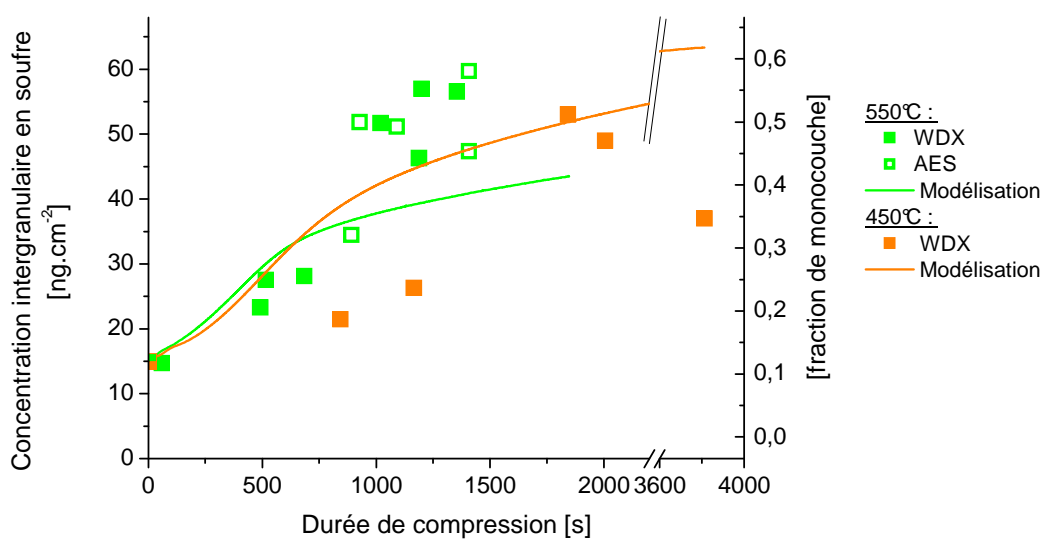


Figure 58 : Comparaison des mesures expérimentales et des modélisations pour les compressions effectuées à vitesse basse à 550 (vert) et 450°C (orange).

Nous avons remarqué lors de la présentation des résultats (paragraphe 3.3.3) que les deux cinétiques expérimentales obtenues lors de compressions à 450 et 550°C, à des vitesses comparables, étaient très proches l'une de l'autre. Le modèle expérimenté ici reproduit très bien cette quasi-indépendance de la cinétique de ségrégation à la température.

Il peut sembler surprenant à première vue que le soufre ségrège à une vitesse très proche lors de compression à des températures différentes de 100°C. Rappelons que nous calculons le coefficient de diffusion du soufre en cours de déformation grâce à la relation suivante :

$$D_s^{def} = D_s^{eq} \frac{C_l^{def}}{C_l^{eq}} \quad \text{Eq. 37}$$

$D_s$  : Coefficient de diffusion du soufre [ $m^2.s^{-1}$ ] en cours de déformation (def)  
ou à l'équilibre (eq)

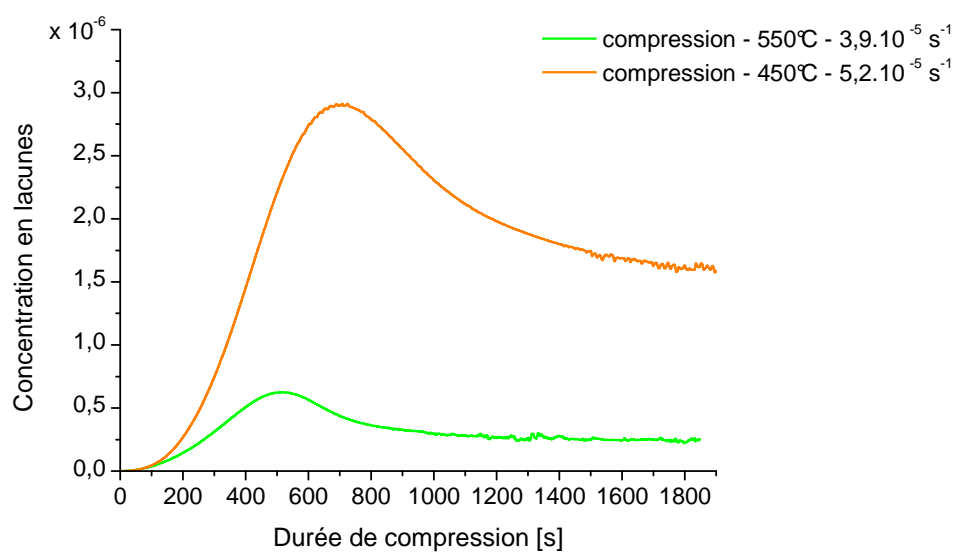
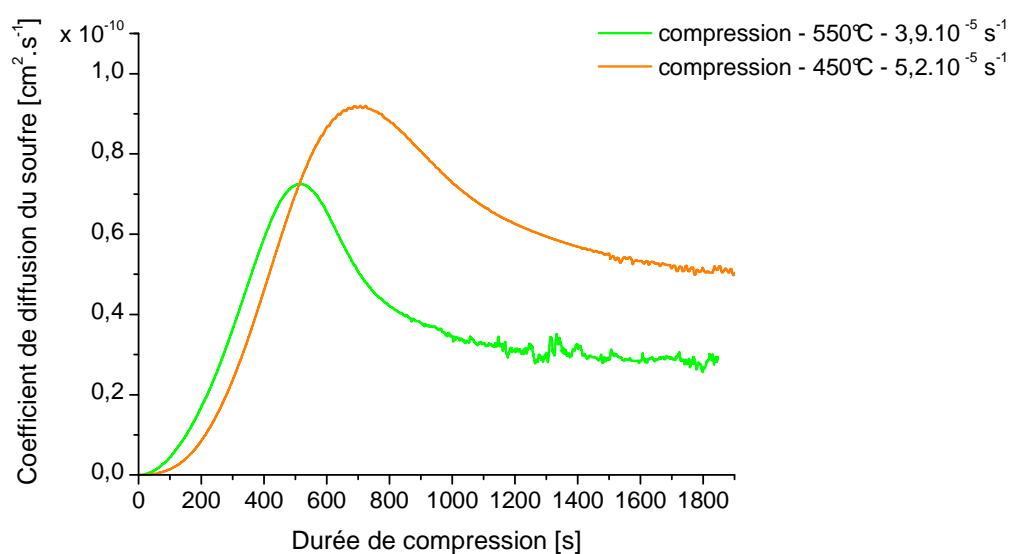
$C_l$  : Concentration en lacunes

A plus faible température le coefficient de diffusion à l'équilibre  $D_s^{def}$  (voir Eq. 13), c'est-à-dire hors déformation, est plus faible. Dans notre cas nous avons un facteur 83 entre les valeurs obtenues pour 450 et 550°C (respectivement  $2,15.10^{-16} \text{ cm}^2.s^{-1}$  et  $1,86.10^{-14} \text{ cm}^2.s^{-1}$ ).

La création de lacunes ne dépend pas directement de la température, cependant, si celle-ci est plus basse, les lacunes diffuseront moins vite et donc s'élimineront moins rapidement sur les puits.

Cela conduit à une hausse de la concentration en lacunes à plus faible température, comme cela est visible sur le graphique (a) de la Figure 59, avec un rapport d'environ 7 entre les valeurs en régime stationnaire pour les deux températures.

Enfin, concernant la concentration en lacunes d'équilibre, elle est de  $7,0.10^{-12}$  à 450°C et de  $1,6.10^{-10}$  à 550°C soit un facteur 23.

**(a) Concentration en lacunes****(b) Coefficient de diffusion du soufre**

**Figure 59 : Comparaison des concentrations en lacunes et des coefficients de diffusion du soufre en cours de compression à 450 et 550°C selon le modèle de ségrégation accélérée provoquée par une surconcentration en lacunes**

En résumé, si nous cherchons à comparer les valeurs de coefficient de diffusion du soufre en cours de déformation à 450 et 550°C nous obtenons :

$$D_{S\ 450^\circ C}^{def} = D_{S\ 450^\circ C}^{eq} \frac{C_{l\ 450^\circ C}^{def}}{C_{l\ 450^\circ C}^{eq}}$$

$$D_{S\ 450^\circ C}^{def} \approx \frac{D_{S\ 550^\circ C}^{eq}}{83} \frac{C_{l\ 550^\circ C}^{def} \times 7}{\frac{C_{l\ 550^\circ C}^{eq}}{23}}$$

$$D_{S\ 450^\circ C}^{def} \approx D_{S\ 550^\circ C}^{eq} \frac{C_{l\ 550^\circ C}^{def}}{C_{l\ 550^\circ C}^{eq}} \times \frac{7 \times 23}{83}$$

$$D_{S\ 450^\circ C}^{def} \approx 2 \times D_{S\ 550^\circ C}^{def} \quad \text{Eq. 39}$$

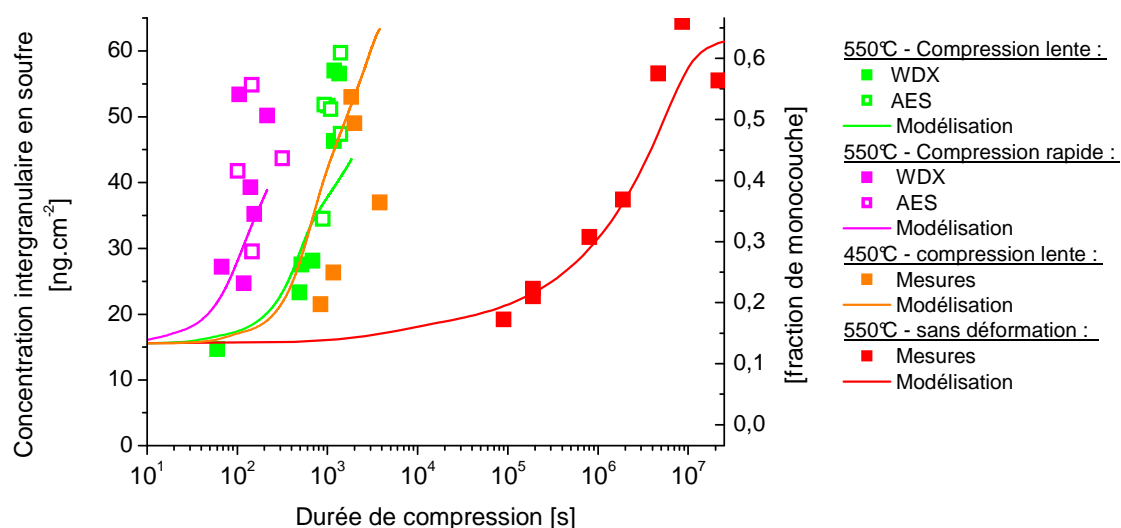
Nous obtenons par ce biais un coefficient de diffusion du soufre en cours de déformation qui est deux fois plus important à 450°C qu'à 550°C (voir courbe (b) de la Figure 59). Soulignons que ce rapport est très faible comparativement au rapport entre les coefficients de diffusion d'équilibre qui est supérieur à 80. En d'autres termes, sur la base de notre modèle, on s'attend à avoir des cinétiques de ségrégation en cours de déformation à 450°C et 550°C très proches l'une de l'autre puisque nous obtenons seulement un facteur deux entre les coefficients de diffusion.

Expérimentalement, cela correspond assez bien, comme le montre la Figure 58. Cependant, nous avons obtenu expérimentalement une ségrégation légèrement moins rapide à 450°C qu'à 550°C alors que la modélisation prévoit l'inverse. Pour expliquer cette différence, nous pouvons supposer qu'à 450°C les dislocations ne sont pas aussi ordonnées et ne forment pas des parois aussi fines et bien définies à 450°C qu'à 550°C. Par conséquent ces puits de lacunes sont probablement répartis plus uniformément dans la matière, diminuant ainsi la distance pouvant être parcourue par une lacune, augmentant alors l'efficacité des puits. Cela va donc avoir tendance à diminuer la concentration en lacunes en régime stationnaire et donc la vitesse de diffusion du soufre. Il serait utile à ce sujet d'étudier l'influence du paramètre structural de distribution des lacunes  $\kappa$  de l'équation Eq. 6 et de vérifier expérimentalement si une différence de structure des dislocations est effectivement observable en fonction de la température de déformation.

#### 4.2.4. Conclusion sur le modèle

Nous avons établi un modèle permettant de simuler la ségrégation interfaciale du soufre dans le nickel en cours de déformation plastique à chaud en considérant la concentration de lacunes comme seul facteur influant sur le coefficient de diffusion du soufre et en limitant l'influence des dislocations à leur rôle de puits de lacunes.

Les modélisations ainsi que les mesures sont réunies sur le graphique de la Figure 60.



**Figure 60 : Comparaison des mesures de concentration intergranulaire en soufre (points) avec les courbes issues de la modélisation lacunaire.**

Nous avons obtenu, sans ajustement des paramètres, des résultats qui concordent très bien avec les données expérimentales, et ce sur les trois séries de mesures que nous avons effectuées, à deux températures et deux vitesses de déformation différentes.

On peut souligner en particulier que le modèle permet d'interpréter l'influence de la température et de la vitesse de déformation observées expérimentalement. Une baisse de la température rend l'élimination des lacunes plus difficile, puisqu'elles diffusent plus lentement. Conformément à l'équation Eq. 7, cela se traduit, en régime stationnaire, par une augmentation de la concentration en lacunes, qui vient en quelque sorte « compenser » l'effet de la baisse de température sur le coefficient de diffusion du soluté. On a ainsi montré que les coefficients de diffusion du soufre dans le nickel en cours de déformation à une vitesse donnée sont quasiment identiques à 450°C et 550°C. Cela donne des cinétiques de ségrégation quasi-identiques à ces deux températures, en accord avec les résultats expérimentaux.



Par ailleurs, conformément à l'équation Eq. 7, une augmentation de la vitesse de déformation par un facteur 10 se traduit, en régime stationnaire, par une concentration en lacunes 10 fois plus élevée.

Si on raisonne sur l'échelle des temps, la conséquence est une cinétique de ségrégation dix fois plus rapide. En d'autres termes, si on raisonne désormais sur l'échelle des déformations, l'évolution du taux de ségrégation en fonction de la déformation restera quasi-identique quelle que soit la vitesse de déformation, ce qui est, ici aussi, conforme aux résultats expérimentaux.

Les conclusions que nous avons énoncées ici concernant l'influence de la température et de la vitesse de déformation ne sont bien sûr valables que dans un domaine limité de températures et de déformation. Nous avons montré, par exemple, au cours de notre étude, qu'une déformation d'une dizaine de pourcents à température ambiante ne permettait pas, conformément à nos attentes, d'augmenter significativement la ségrégation intergranulaire du soufre. L'indépendance à la température de la ségrégation accélérée en cours de déformation plastique n'est donc pas, en l'occurrence, vérifiée à la température ambiante.

En réalité, les conclusions énoncées précédemment, à savoir la quasi-indépendance du phénomène à la température et la proportionnalité à la déformation, sont limitées aux cas où la concentration en lacunes atteint son régime stationnaire. Cela a été effectivement le cas dans nos expériences à 450°C et 550°C mais pas à température ambiante.

# Chapitre 5

## Conclusion

### et perspectives

Nous avons cherché à caractériser la ségrégation intergranulaire en cours de déformation à chaud dans l'objectif de pouvoir identifier le mode de ségrégation mis en jeu. Le choix s'est porté sur le système modèle nickel – soufre. Nous avons pour cela étudié des échantillons recuits ou comprimés à chaud, et ce à des températures comprises entre 450°C et 950°C.

La quantification de la ségrégation a été obtenue par spectrométrie d'électrons Auger ainsi que par analyse par dispersion de longueur d'onde de rayons X (WDX). Habituellement utilisée pour de la quantification en volume, cette dernière technique a été adaptée par notre équipe à la quantification de couches ultra-minces sur un substrat et a pu être utilisée ici sur des faciès de rupture intergranulaire.

Nous avons effectué des analyses sur des échantillons recuits, sans déformation. En premier lieu, nous avons mesuré les cinétiques de ségrégation à 550°C et 750°C. Chacune d'elle nous a permis de calculer un coefficient de diffusion. Nous obtenons pour 550°C un coefficient de diffusion du soufre dans le nickel de  $2,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et pour la température de 750°C une valeur de  $2,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est conforme aux coefficients de diffusion publiés dans la littérature.

Des échantillons recuits jusqu'à l'équilibre à des températures comprises entre 550°C et 950°C ont permis de déterminer l'évolution du taux de ségrégation en fonction de la température. Nous en avons déduit une enthalpie libre de ségrégation intergranulaire du soufre

dans le nickel de  $102 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et une concentration en soufre dans le joint de grain à saturation de  $63,5 \text{ ng.cm}^{-2}$ , soit  $1,19.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ , ce qui correspond à 64,0% d'une monocouche.

Des échantillons de nickel déformés à chaud ont également été analysés. Nous avons voulu identifier l'influence de la température et de la vitesse de déformation. Trois séries de mesures ont été effectuées en faisant varier les conditions de sollicitation mécanique, les échantillons étant comprimés jusqu'à des taux compris entre 0,01% et 25%. Pour la première série, les compressions ont été effectuées à  $550^\circ\text{C}$  et une vitesse de  $3,9.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . La deuxième a été effectuée à la même température mais dix fois plus vite et la dernière à la même vitesse que la première mais à  $450^\circ\text{C}$ . Nous avons mis en évidence un effet fulgurant de la déformation sur la cinétique de ségrégation : en cours de déformation à  $450^\circ\text{C}$  et à une vitesse de  $3,9.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , la ségrégation est 150 000 fois plus rapide qu'au cours d'un simple recuit à la même température. En revanche, le taux de ségrégation à l'équilibre est le même quelles que soient les conditions de ségrégation, c'est-à-dire après déformation ou recuit suffisamment longs.

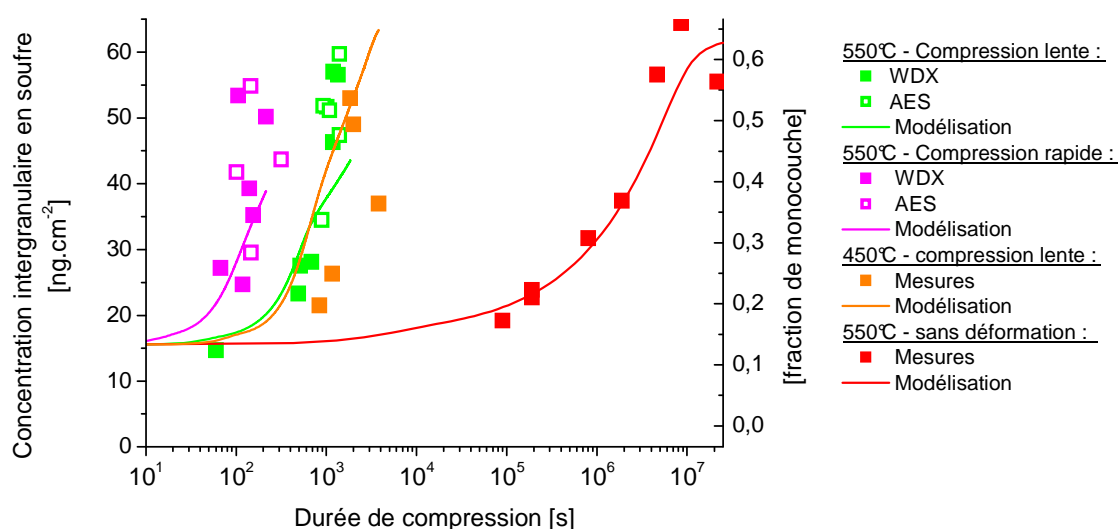
Nous avons également pu montrer que l'évolution de la ségrégation en fonction du taux de déformation est sensiblement identique quelle que soit la vitesse de déformation. Nous avons déformé à deux vitesses distinctes d'un facteur dix et obtenu un facteur 6,5 sur la vitesse de ségrégation. Autrement dit, la vitesse de ségrégation est quasiment proportionnelle à la vitesse de déformation.

Enfin, la vitesse de ségrégation est apparue comme étant pour ainsi dire indépendante de la température, tout au moins dans les domaines de températures et de vitesses de déformation étudiés : les vitesses de ségrégation pour une compression à la vitesse de  $5,2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ne diffèrent que d'un facteur 2 à  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ .

Deux hypothèses ont pu être formulées suite à ces résultats. La première considère que les dislocations issues de la déformation sont à l'origine de la ségrégation accélérée observée en tenant un rôle de courts-circuits de diffusion. En admettant que la diffusion du soufre vers les joints de grains se ferait très majoritairement par ces courts-circuits, par rapport au volume, nous pouvons alors simplement remplacer dans les équations classiques de diffusion le coefficient de diffusion en volume par celui le long des courts-circuits. Lorsque nous avons comparé cette hypothèse avec nos résultats expérimentaux, plusieurs discordances sont apparues. Ce modèle implique une évolution de la ségrégation en fonction de la racine carrée du temps, là où nous avons observé une dépendance linéaire au temps. Il prévoit une dépendance à la température, *via* le coefficient de diffusion le long des courts-circuits, ce qui là encore est en contradiction avec nos observations. Enfin et surtout, la vitesse de

déformation n'influe pas sur ce modèle alors que nous avons observé une forte dépendance de la cinétique de ségrégation à la vitesse de sollicitation mécanique. Ces incohérences entre ce modèle et nos mesures expérimentales nous ont poussés à rejeter cette hypothèse de l'attribution de l'accélération de la ségrégation intergranulaire en cours de déformation à la présence de dislocations jouant le rôle de courts-circuits de diffusion.

La seconde hypothèse repose sur le fait que la diffusion d'un soluté substitutionnel, comme dans le cas qui nous occupe, ne peut se faire qu'en lien avec une lacune : le coefficient de diffusion est proportionnel à la concentration en lacunes. Cette dernière est fonction, entre autres, de l'historique thermo-mécanique du matériau. Nous avons donc cherché à modéliser la concentration en lacunes de nos échantillons en fonction de la compression et du cycle thermique subis afin de déduire le coefficient de diffusion hors d'équilibre du soufre à tout instant. Cette modélisation prend en compte à la fois la création des lacunes du fait de la déformation et dans une moindre mesure de la température, mais également leur annihilation sur les joints de grains et majoritairement sur les dislocations, ces dernières étant considérées réparties sous forme de parois suite à nos observations microstructurales. L'accord entre nos résultats expérimentaux et la modélisation ainsi effectuée, même sans affinement des paramètres indiqués par la littérature, est très bon, ainsi qu'il est visible sur la Figure 60. Nos résultats corroborent donc l'hypothèse d'une diffusion du soluté accélérée par les lacunes de déformation plastique.



**Figure 60 : Comparaison des mesures de concentration intergranulaire en soufre (points) avec les courbes issues de la modélisation lacunaire.**

Seule la modélisation pour une compression à 450°C semble avoir une moins bonne correspondance avec les mesures effectuées. Nous pouvons supposer que cela est dû à la distribution des dislocations qui ne serait pas la même qu'à plus haute température. Il est en effet probable qu'à plus basse température la restauration, en particulier le réarrangement des parois, soit moins prononcé. On s'attend donc à avoir une distribution des dislocations plus homogène en volume lorsque la température de compression est abaissée. Cela se traduirait par une élimination plus efficace des lacunes et donc un ralentissement de la diffusion du soufre. L'influence de la distribution des dislocations (que nous avons noté  $\kappa$ ) mériterait d'être explorée.

Nous observons sur nos résultats que la température semble très peu influencer sur la cinétique de ségrégation. Des séries de mesures effectuées à d'autres températures permettrait d'établir la plage de température sur laquelle cette tendance est vérifiée. Il serait également intéressant, afin d'approfondir ces résultats et de confirmer plus pleinement le modèle, de pouvoir mesurer les concentrations en lacunes dans les échantillons, en utilisant des techniques telles que la dilatométrie, la résistivité ou la densitométrie.

Notre travail s'est effectué sur le système modèle nickel – soufre, cependant rien ne s'oppose à la généralisation de ce phénomène de ségrégation en cours de déformation à d'autres couples métal – impureté, ce qu'il conviendrait d'expérimenter. Un élargissement de cette étude à la ségrégation du soufre dans les alliages nickel-fer permettrait par exemple de se situer au plus proche de la problématique industrielle.

Enfin, notre modèle se basant sur une problématique de diffusion, il serait intéressant d'étudier l'influence de la déformation à chaud sur d'autres phénomènes faisant intervenir la diffusion de solutés substitutionnels. On peut citer notamment que Deschamps et al. [84] ont mis en évidence une accélération de la précipitation dans des alliages d'aluminium attribuée à l'effet des lacunes pour des gammes de déformation et températures comparables à celles du présent travail.

# Liste des figures

Figure 1 : Schématisation de la microstructure d'un métal réel .....	4
Figure 2 : Exemple de déformation d'un cristal par cisaillement via une dislocation coin .....	5
Figure 3 : Crans (jogs) sur une dislocation coin (a) et sur une dislocation vis (b) .....	6
Figure 4 : Microstructure d'un échantillon de nickel déformé à température ambiante et observé en microscopie en transmission [7] .....	7
Figure 5 : Exemple de mode de déplacement et d'annihilation de lacunes.....	8
Figure 6 : Relation entre la descente (montée) d'une dislocation et l'émission (élimination) d'une lacune.....	9
Figure 7 : Courbe typique de compression à chaud faisant apparaître de la recristallisation dynamique ; cas d'un échantillon de nickel déformé au cours de cette étude à la température de 550°C jusque 90% et à la vitesse de $1,4.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .....	14
Figure 8 : Représentation du réseau cfc du nickel et des plans (100), (110) et (111) .....	15
Figure 9 : Evolution du taux de recouvrement de soufre dans le joint de grain à l'équilibre en fonction de la température .....	19
Figure 10 : Schématisation de la modélisation de la ségrégation interfaciale par la méthode des différences finies selon le modèle de Darken - du Plessis .....	23
Figure 11 : Taux de soufre dans le joint de grain en fonction du temps de recuit à 550°C dans notre matériau selon une modélisation de Darken - du Plessis (en trait plein) et comparaison avec la loi simplifiée de Mc Lean (en pointillés) .....	25
Figure 12 : Diagramme d'équilibre du système nickel-soufre (d'après [52]).....	31
Figure 13 : Micrographie du matériau de l'étude et répartition des grains selon leur taille .....	32
Figure 14 : Echantillons de nickel scellés dans une ampoule de quartz sous vide avant d'être recuits .....	33
Figure 15 : Schématisation de la déformation à chaud les échantillons de nickel. (a) Montage utilisé (b) Déroulement de la déformation .....	34
Figure 16 : Représentation des vitesses réelles de compression des échantillons mesurée a posteriori ainsi que de la valeur moyenne (en pointillés) .....	36
Figure 17 : Schématisation des interactions possibles d'un électron incident avec un atome.....	37
Figure 18 : Principe de la diffraction d'électrons rétro-diffusés ou EBSD.....	40
Figure 19 : Schéma de la rupture par traction in situ dans le spectromètre Auger.....	42
Figure 20 : Image typique de faciès de rupture de nickel analysé en spectrométrie d'électrons Auger. Chaque croix rouge représente un point d'analyse.....	43
Figure 21 : Exemples de spectres Auger direct (à gauche) et dérivé puis lissé (à droite) correspondant au point P1 de la figure précédente. ....	43

Figure 22 : Quantification de la concentration en soufre sur chacun des points analysés (en bleu) et moyenne progressive (en rose).....	45
Figure 23 : Illustration de la loi de Bragg, utilisée en spectrométrie WDX pour sélectionner une longueur d'onde donnée. ....	46
Figure 24 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre d'analyse par dispersion de longueur d'onde de rayons X.....	47
Figure 25 : Raie $K\alpha$ du soufre mesurée à 20 kV et 400 nA sur un échantillon de nickel recouvert d'une monocouche de soufre ségrégée en surface. Le temps de comptage est de 100 s par point, soit environ 1,5 h pour l'ensemble de ce pic. [61].....	49
Figure 26 : Représentation spatiale de l'inclinaison de l'échantillon permettant de définir l'angle de tilt $\theta$ .....	52
Figure 27 : Exemple de faciès de rupture d'un échantillon de nickel. Chaque rectangle noir représente une zone d'analyse WDX. ....	55
Figure 28 : Spectre WDX mesuré sur la zone repérée en rouge sur le faciès de rupture de la Figure 27.....	56
Figure 29 : Quantification de la concentration intergranulaire en soufre de chacune des zones analysées sur notre échantillon (en bleu) et moyenne progressive (en rose) .....	56
Figure 30 : Représentation de la quantification de la ségrégation par AES et WDX sur des échantillons avec recuits comparables afin d'obtenir la concordance entre les résultats des deux méthodes .....	60
Figure 31 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire représentées en fonction de la racine du temps de recuit mesurées à 550°C (a) et 750°C (b) et comparatif de ces deux cinétiques en fonction du logarithme du temps de recuit (c). Les courbes en pointillés soulignent l'évolution globale de chaque série de valeurs. ....	63
Figure 32 : Diagramme d'Arrhénius du coefficient de diffusion du soufre dans le nickel. Les travaux de Vladimirov sont représentés par la droite : la partie en trait plein correspond au domaine de température exploré par Vladimirov, celle en pointillés à l'extrapolation. Les valeurs expérimentales issues du présent travail sont symbolisées par les carrés noirs.....	65
Figure 33 : Ségrégation intergranulaire d'équilibre à différentes températures. Les symboles correspondent aux mesures expérimentales, ■ WDX et ◇ Auger). La courbe représente la loi de McLean calculée avec les paramètres thermodynamiques affinés, à savoir $\mu_{\max} = 63,6 \text{ ng.cm}^{-2}$ et $\Delta G = -102 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .....	66
Figure 34 : Quantification du soufre dans les joints de grains d'échantillons comprimés à 550°C et à la vitesse de $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , représentée en fonction du taux de compression (haut) et de la durée de compression (bas).....	70
Figure 35 : Evolution de la concentration intergranulaire en soufre en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons comprimés lentement à 550°C .....	71
Figure 36 : Quantification du soufre dans les joints de grains d'échantillons comprimés à 550°C et à la vitesse de $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , représentés en fonction du taux de compression (haut) et de la durée de celle-ci (bas) .....	72
Figure 37 : Evolution de la concentration intergranulaire en soufre en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons comprimés rapidement à 550°C.....	73
Figure 38 : Comparaison des cinétiques de ségrégation obtenues sur les échantillons déformés à 550°C à deux vitesses différentes. Les résultats sont représentés en fonction de la déformation (haut) et de la durée de compression (bas) .....	74
Figure 39 : Quantification du soufre dans les joints de grains d'échantillons comprimés à 450°C, à la vitesse de $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ représentés en fonction du taux de compression (haut) et de la durée de celle-ci (bas) .....	76

Figure 40 : Evolution de la concentration intergranulaire en soufre en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons comprimés à $5,2.10^{-5} s^{-1}$ à $450^{\circ}C$ .....	76
Figure 41 : Comparaison des cinétiques de ségrégation obtenues sur les échantillons déformés à $550^{\circ}C$ et à $450^{\circ}C$ à respectivement $3,9.10^{-5}$ et $5,2.10^{-5} s^{-1}$ . Les résultats sont représentés en fonction de la déformation (haut) et de la durée de compression (bas).....	77
Figure 42 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre obtenues par recuit à $550^{\circ}C$ ou par déformation à $550$ et $450^{\circ}C$ et à différentes vitesses de déformation.....	79
Figure 43 : Images en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de nickel avant (colonne de gauche) et après (colonne de droite) compression à $550^{\circ}C$ et vitesse faible ( $3,9 10^{-5} s^{-1}$ ) jusqu'à une déformation de 1,81 %.....	80
Figure 44 : Cartographies EBSD haute résolution ( $0,05 \mu m$ ) acquises sur un échantillon comprimé à $550^{\circ}C$ et vitesse faible ( $3,9 10^{-5} s^{-1}$ ) jusqu'à une déformation de 1,81 % .....	81
Figure 45 : Schématisation de la ségrégation intergranulaire du soufre par diffusion le long des parois de dislocations .....	83
Figure 46 : Courbes de contrainte (à gauche) et de déformation (à droite) enregistrées en cours de compression à chaud.....	88
Figure 47 : Evolution de la densité de dislocations au cours d'une déformation "lente" à $550^{\circ}C$ .....	88
Figure 48 : Evolution de la concentration en lacunes au cours d'une déformation « lente » à $550^{\circ}C$ .....	90
Figure 49 : Cinétique de ségrégation intergranulaire du soufre dans un modèle retenant la présence de lacunes en sursaturation pour expliquer la ségrégation accélérée en cours de déformation .....	92
Figure 50 : Synthèse du modèle expliquant la ségrégation accélérée par la présence de lacunes en sursaturation appliqué à la compression lente ( $3.10^{-5} s^{-1}$ ) à $550^{\circ}C$ et comparaison avec le cas d'un recuit à la même température.....	93
Figure 51 : Comparaison entre la courbe obtenue selon le modèle de ségrégation avec lacunes en sursaturation et les points expérimentaux, pour une compression lente à $550^{\circ}C$ .....	94
Figure 52 : Concentration intergranulaire en soufre mesurée sur des échantillons déformés lentement à $550^{\circ}C$ (points verts) ou recuits (points rouges) représentée en fonction du logarithme de la durée de compression ou de recuit. Comparaison avec la modélisation classique pour les recuits (trait rouge) et avec le modèle de diffusion accélérée par les lacunes en sursaturation (trait vert). ....	95
Figure 53 : Comparaison entre la courbe obtenue selon le modèle de ségrégation avec lacunes en sursaturation et les points expérimentaux, pour une compression rapide à $550^{\circ}C$ . ....	96
Figure 54 : Concentration intergranulaire en soufre mesurée sur des échantillons déformés lentement (points verts), rapidement (points roses) ou recuits (points rouges) à $550^{\circ}C$ représentée en fonction du logarithme de la durée de compression ou de recuit. Comparaison avec la modélisation classique pour les recuits (trait rouge) et notre modèle de diffusion accélérée par les lacunes en sursaturation pour les échantillons déformés (traits verts et violets). ....	97
Figure 55 : Calcul de la concentration en lacunes en cours de déformation à la température de $550^{\circ}C$ et les vitesses de $3,8.10^{-4} s^{-1}$ et $3,9.10^{-5} s^{-1}$ et comparaison avec la concentration de lacunes d'origine thermique .....	97
Figure 56 : Représentation en fonction de la compression de la concentration intergranulaire en soufre mesurée sur des échantillons déformés à $550^{\circ}C$ à deux vitesses et comparaison avec les courbes issues du modèle de ségrégation avec lacunes en sursaturation .....	98



---

<i>Figure 57 : Comparaison entre la courbe obtenue selon le modèle de lacune en sursaturation et les points expérimentaux, pour une compression lente à 450°C.....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 58 : Comparaison des mesures expérimentales et des modélisations pour les compressions effectuées à vitesse basse à 550 (vert) et 450°C (orange). ....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 59 : Comparaison des concentrations en lacunes et des coefficients de diffusion du soufre en cours de compression à 450 et 550°C selon le modèle de ségrégation accélérée provoquée par une surconcentration en lacunes .....</i>	<i>101</i>
<i>Figure 60 : Comparaison des mesures de concentration intergranulaire en soufre (points) avec les courbes issues de la modélisation lacunaire. ....</i>	<i>103</i>

# Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Facteurs de conversion entre densité surfacique de soufre et fraction de monocouche en fonction du type de plan cristallographique choisi pour décrire le joint.....</i>	<i>17</i>
<i>Tableau 2 : Paramètres utilisés pour la modélisation de la cinétique de ségrégation du soufre dans le nickel selon la méthode de Darken - du Plessis.....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau 3 : Paramètres physiques propres au système nickel - soufre.....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau 4 : Concentration des principaux éléments présents dans le matériau de l'étude.....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau 5 : Exemple de quantification d'un spectre Auger sur les spectres présentés sur la figure précédente (point P1). ....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 6 : Caractéristiques du spectromètre WDX utilisé.....</i>	<i>53</i>
<i>Tableau 7 : Paramètres des mesures WDX.....</i>	<i>55</i>
<i>Tableau 8 : Quantification de la ségrégation par AES et WDX sur des échantillons avec recuits comparables afin d'obtenir la concordance entre les résultats des deux méthodes .....</i>	<i>60</i>
<i>Tableau 9 : Valeurs des coefficients de diffusion du soufre dans le nickel mesurés à 550 et 750°C et comparaison avec les valeurs de la littérature .....</i>	<i>65</i>
<i>Tableau 10 : Valeurs de ségrégations intergranulaire d'équilibre mesurées sur des échantillons recuits à des températures comprises entre 550 et 950°C .....</i>	<i>66</i>

# Bibliographie

1. McLean, D., *Grain boundaries in metals*. 1957, Oxford: Clarendon Press.
2. Lejček, P., *Grain Boundary Segregation in Metals*. 1st Edition ed. Materials Science. 2010: Springer. 239.
3. London Metal Exchange, 2012, <http://www.lme.com/>, consulté le 26/06/2012
4. Bailey, J.E., *The dislocation density, flow stress and stored energy in deformed polycrystalline copper*. Philosophical Magazine, 1963. **8**(86): p. 223-236.
5. Argon, A.S., *Internal stresses arising from the interaction of mobile dislocations*. Scripta Metallurgica, 1970. **4**(12): p. 1001-1004.
6. Frank. in *Symposium on Plastic Deformation of Crystalline Solids*. 1950. Pittsburgh.
7. Keller, C., Hug, E., Retoux, R., and Feaugas, X., *TEM study of dislocation patterns in near-surface and core regions of deformed nickel polycrystals with few grains across the cross section*. Mechanics of Materials, 2010. **42**: p. 44-54.
8. Quéré, Y., *défauts ponctuels dans les métaux*. Collection de monographies de physique. 1967, Paris: Masson et Cie, Editeurs.
9. Smedskjaer, L.C., Fluss, M.J., Legnini, D.G., Chason, M.K., and Siegel, R.W., *The vacancy formation enthalpy in Ni determined by positron annihilation*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1981. **11**(11): p. 2221.
10. Seeger, A., Schottky, G., and Schumacher, D., *The Contribution of Multiple Vacancies to Self-Diffusion*. Physica Status Solidi (b), 1965. **11**: p. 363.
11. Seeger, A. and Mehrer, H., *Vacancies and Interstitials in Metals*. 1970, Amsterdam: North-Holland Publishing Compagny.
12. Wycisk, W. and Feller-Kniepmeier, M., *Quenching experiments on high-purity nickel*. Physica Status Solidi (a), 1976. **37**(1): p. 183-191.
13. Johnson, R.A., *Point-Defect Calculations for an fcc Lattice*. Physical Review, 1966. **145**(2): p. 423-433.
14. Mamalui, A.A., Ositinskaya, T.D., Pervakov, V.A., and Khomkevich, V.I., *Determination of the energy of formation of vacancies in nickel by the technique of quenching in liquid helium II*. Soviet Physics Solid State, 1969. **10**(9): p. 2290-91.
15. Saada, G., *Interaction de dislocations, écrouissage et production de défauts ponctuels dans les métaux c.f.c*. Acta Metallurgica, 1961. **9**(2): p. 166-168.
16. Mecking, H. and Estrin, Y., *The effect of vacancy generation on plastic deformation*. Scripta Metallurgica, 1980. **14**(7): p. 815-819.

17. Militzer, M., Sun, W.P., and Jonas, J.J., *Modelling the effect of deformation-induced vacancies on segregation and precipitation*. Acta Metallurgica et Materialia, 1994. **42**(1): p. 133-141.
18. Philibert, J., *Diffusion et transport de matière dans les solides*. 1985: Éd. de Physique.
19. Glicksman, M.E., *Diffusion in Solids*. 2000, New York: John Wiley & Sons, Inc.
20. Cahn, R.W., *Chapter 28 - Recovery and Recrystallization*, in *Physical Metallurgy (Fourth Edition)*, W.C. Robert and H. Peter, Editors. 1996, North-Holland: Oxford. p. 2399-2500.
21. Driver, J., H., *Evolution Structurale en Recristallisation : Problèmes de Germination et de Croissance*. J. Phys. IV, 1995. **05**(C3): p. C3-19-C3-28.
22. Doherty, R.D., Gottstein, G., Hirsch, J., Hutchinson, W.B., Lucke, K., Nes, E., and Wilbrandt, P.J., *Report of Panel on Recrystallization Textures: Mechanisms and Experiments*, in *Eighth International Conference on Textures of Materials*, M.S. Warrendale, Editor. 1988: Santa Fe. p. 563-572.
23. Haessner, *Recrystallization of Metallic Materials*. Haessner ed. 1978, Stuttgart: Riederer Verlag.
24. Montheillet, F. and Jonas, J.J., *Recrystallization, Dynamic*, in *Encyclopedia of Applied Physics*, I. VCH Publishers, Editor. 1996. p. 205-225.
25. Wynblatt, P. and Ku, R.C., *Surface energy and solute strain energy effects in surface segregation*. Surface Science, 1977. **65**(2): p. 511-531.
26. Guttmann, M. and McLean, D., *Interfacial Segregation*, in *Interfacial Segregation*. 1977: Metal Park, USA.
27. du Plessis, J. and van Wyk, G.N., *A model for surface segregation in multicomponent alloys—part I: Equilibrium segregation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1988. **49**(12): p. 1441-1450.
28. Larere, A., Guttmann, M., Dumoulin, P., and Roques-Carmes, C., *Auger electron spectroscopy study of the kinetics of intergranular and surface segregations in nickel during annealing*. Acta Metallurgica, 1982. **30**(3): p. 685-693.
29. Vladimirov, A.B., Kaigorov, V.N., Klotsman, S.M., and Trakhtenberg, I.S., *Diffusion of sulphur in nickel*. Fizika Metallov i Metallovedenie, 1975. **39**(2): p. 319-323.
30. Wang, S.J. and Grabke, H.J., *Zeitschrift fur metallkunde*, 1970. **61**: p. 597.
31. Darken, L.S., *Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic system*. Transaction AIME, 1948. **175**: p. 184.
32. du Plessis, J. and van Wyk, G.N., *A model for surface segregation in multicomponent alloys—part III: The kinetics of surface segregation in a binary alloy*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1989. **50**(3): p. 237-245.
33. Saindrenan, G., Le Gall, R., and Christien, F., *Endommagement interfacial des métaux*. Technosup. 2002, Paris: Ellipses. 256.
34. Christien, F., Pouteau, P., Le Gall, R., Saindrenan, G., and Jaslier, Y., *Ségrégation du soufre à la surface d'un matériau multicouche. Rôle du platine dans l'écaillage des couches d'oxyde protectrices*. J. Phys. IV France, 2000. **10**(PR4): p. Pr4-173-Pr4-178.

- 
35. Tancrét, F., Fournier Dit Chabert, F., Christien, F., and Le Gall, R., *Finite element simulation of complex interfacial segregation phenomena in dilute alloys*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(17): p. 4604-4612.
  36. Fournier Dit Chabert, F., Tancrét, F., Christien, F., Le Gall, R., and Castagné, J.-F., *Finite element simulation of interfacial segregation in dilute alloys*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(23): p. 9765-9774.
  37. Christien, F. and Le Gall, R., *Ultra-fast grain boundary diffusion and its contribution to surface segregation on a martensitic steel. Experiments and modeling*. Surface Science, 2011. **605**(17–18): p. 1711-1718.
  38. Cahn, J.W., *The impurity-drag effect in grain boundary motion*. Acta Metallurgica, 1962. **10**(9): p. 789-798.
  39. Lücke, K. and Stüwe, H.P., *On the theory of impurity controlled grain boundary motion*. Acta Metallurgica, 1971. **19**(10): p. 1087-1099.
  40. Le Gall, R., Saindrenan, G., and Roptin, D., *Non-equilibrium surface segregation of sulfur during recrystallization of nickel*. Scripta Metallurgica et Materialia, 1992. **26**(8): p. 1291-1296.
  41. Le Gall, R., Liao, G., and Saindrenan, G., *In-situ SEM studies of grain boundary migration during recrystallization of cold-rolled nickel*. Scripta Materialia, 1999. **41**(4): p. 427-432.
  42. Le Gall, R. and Jonas, J.J., *Solute drag effects during the dynamic recrystallization of nickel*. Acta Materialia, 1999. **47**(17): p. 4365-4374.
  43. Cottrell, A.H. and Bilby, B.A., *Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1949. **62**(1): p. 49.
  44. Christien, F., Le Gall, R., and Saindrenan, G., *Application of percolation theory to surface segregation during recovery*. Acta Materialia, 2003. **51**(2): p. 521-534.
  45. Aust, K.T., Hanneman, R.E., Niessen, P., and Westbrook, J.H., *Solute induced hardening near grain boundaries in zone refined metals*. Acta Metallurgica, 1968. **16**(3): p. 291-302.
  46. Westbrook, J.H. and Aust, K.T., *Solute hardening at interfaces in high-purity lead—I Grain and twin boundaries*. Acta Metallurgica, 1963. **11**(10): p. 1151-1163.
  47. Anthony, T.R., *Solute segregation in vacancy gradients generated by sintering and temperature changes*. Acta Metallurgica, 1969. **17**(5): p. 603-609.
  48. Faulkner, R.G., *Non-equilibrium grain-boundary segregation in austenitic alloys*. Journal of Materials Science, 1981. **16**(2): p. 373-383.
  49. Faulkner, R.G., *Impurity diffusion constants and vacancy-impurity binding energies in solids*. Materials Science and Technology, 1985. **1**(6): p. 442-447.
  50. Song, S.H., Zhang, Q., and Weng, L.Q., *Deformation-induced non-equilibrium grain boundary segregation in dilute alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **473**(1–2): p. 226-232.
  51. Barbouth, N.O., J., *Etude de la solubilité du soufre dans le nickel*. C. R. Académie de Parie Série C, 1969. **269**: p. 1618-1621.
  52. Brigham, R.J., Neumayer, H., and Kirkaldy, J.S., *Solubility limit for sulphur in nickel between 637° and 1400° C*. Canadian Metallurgical Quarterly, 1970. **9**(4): p. 525-529.
-

- 
53. Heuer, J.K., Okamoto, P.R., Lam, N.Q., and Stubbins, J.F., *Relationship between segregation-induced intergranular fracture and melting in the nickel–sulfur system*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(23): p. 3403-3405.
54. Heinrich, in *Proceedings of the Fourth International Conference on Xrays Optics and Analysis*, R. Castaing, J. Descamps, and J. Philibert, Editors. 1966, Hermann: Paris. p. 159.
55. Gutierrez-Urrutia, I. and Raabe, D., *Dislocation and twin substructure evolution during strain hardening of an Fe–22 wt.% Mn–0.6 wt.% C TWIP steel observed by electron channeling contrast imaging*. Acta Materialia, 2011. **59**(16): p. 6449-6462.
56. Gutierrez-Urrutia, I. and Raabe, D., *Dislocation density measurement by electron channeling contrast imaging in a scanning electron microscope*. Scripta Materialia, 2012. **66**(6): p. 343-346.
57. Seah, M.P., *Quantification of AES and XPS*, in *Practical Surface Analysis ; vol 1 – Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 1990, Wiley: New York. p. 201.
58. Riviere, J.C., *Auger electron spectroscopy*. Contemporary Physics, 1973. **15**(6): p. 513-39.
59. Christien, F., Borjon-Piron, Y., Le Gall, R., and Sallet, S., *Quantifying the effect of fracture surface topography on the scattering of grain boundary segregation measurement by Auger electron spectroscopy*. Materials Characterization, 2010. **61**(1): p. 73-84.
60. Lejček, P. and Hofmann, S., *Thermodynamics and structural aspects of grain boundary segregation*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1995. **20**(1): p. 1-85.
61. Christien, F. and Le Gall, R., *Measuring surface and grain boundary segregation using wavelength dispersive X-ray spectroscopy*. Surface Science, 2008. **602**(14): p. 2463-2472.
62. Nowakowski, P., Christien, F., Allart, M., Borjon-Piron, Y., and Le Gall, R., *Measuring grain boundary segregation using Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy: Further developments*. Surface Science, 2011. **605**(7-8): p. 848-858.
63. Castaing, R., *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique*. 1951, Université de Paris: Paris.
64. Castaing, R. and Descamps, J., *Sur les bases physiques de l'analyse ponctuelle par spectrographie X*. Journal de physique et le Radium, 1955. **16**: p. 304-317.
65. Grillon, F. and Philibert, J., *The Legacy of Raimond Castaing*. Microchimica Acta, 2002. **138**(3): p. 99-104.
66. Packwood, R.H. and Brown, J.D., *A Gaussian expression to describe  $\varphi(\rho z)$  curves for quantitative electron probe microanalysis*. X-Ray Spectrometry, 1981. **10**(3): p. 138-146.
67. Packwood, R.H., Rémond, G., and Brown, J.D., *X-Ray optics and microanalysis*, in *ICXOM 11*. 1987: University Western Ontario, London. p. 274.
68. Pouchou, J.L. and Pichoir, F., *X-Ray optics and microanalysis*, in *ICXOM 11*. 1987: University Western Ontario, London. p. 249.
-

- 
69. Pouchou, J.L. and Pichoir, F., *Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP"*, in *Electron Probe Quantification*, H. Newbury, Editor. 1991, Plenum Press: New York. p. 31-75.
  70. Pouchou, J.L. and Pichoir, F., *Analyse d'échantillons stratifiés à la microsonde électronique*. Journal de physique Colloques : EXOM 10, 1984. **45**(C2): p. 47-50.
  71. [http : // www . samx . com](http://www.samx.com). 2012.
  72. Sewell, P.B., Mitchell, D.F., and Cohen, M., in *Developments in Applied Spectroscopy*. 1962, Plenum Press: New York. p. 61.
  73. Butz, R. and Wagner, H., *Use of electron microprobe analysis to determine layer thicknesses down to the monolayer range*. physica status solidi (a), 1970. **3**(2): p. 325-331.
  74. Sewell, P.B. and Mitchell, D.F., *Quantitative X-Ray Emission Analysis of Thin Oxide Film on Tantalum*. Journal of Applied Physics, 1971. **42**(13): p. 5879.
  75. Ecker, K.H., *Sub-monolayer detection by electron microprobe analysis*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1973. **6**(17): p. 2150.
  76. Butz, R. and Wagner, H., *The determination of thin layer thicknesses with an electron microprobe*. Surface Science, 1973. **34**(3): p. 693-704.
  77. Mitchell, D.F. and Sewell, P.B., *Quantitative determination of oxygen in thin oxide films on metals by electron-excited X-ray emission*. Thin Solid Films, 1974. **23**(1): p. 109-125.
  78. Pouchou, J.L. and Pichoir, F., *Surface film X-ray microanalysis*. Scanning, 1990. **12**: p. 212-224.
  79. Pouchou, J.L., Pichoir, F., and Boivin, D., *The XPP procedure applied to quantitative EDS X-ray analysis in the SEM*, in *Microbeam Analysis*, S.F. Press, Editor. 1990. p. 120.
  80. Larère, A., *Etude de la fragilité intergranulaire du nickel. Corrélation entre la fragilisation, la ségrégation et la corrosion intergranulaire. Aspects thermodynamique et cinétique des ségrégations intergranulaire et superficielle.*, in *Sciences Physiques (Chimie)*. 1983, Université de Paris-Sud - Centre d'Orsay: Paris. p. 300.
  81. Mulford, R.A., *Grain Boundary Segregation in Ni and Binary Ni Alloys Doped with Sulfur*. Metallurgical Transactions A, 1983. **14A**: p. 865.
  82. Perdereau, M. and Oudar, J., *Structure, mécanisme de formation et stabilité de la couche d'adsorption du soufre sur le nickel*. Surface Science, 1970. **20**(1): p. 80-98.
  83. Harrison, L.G., *Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides*. Transactions of the Faraday Society, 1961. **57**: p. 1191-1199.
  84. Deschamps, A., Fribourg, G., Bréchet, Y., Chemin, J.L., and Hutchinson, C.R., *In situ evaluation of dynamic precipitation during plastic straining of an Al-Zn-Mg-Cu alloy*. Acta Materialia, 2012. **60**(5): p. 1905-1916.
-